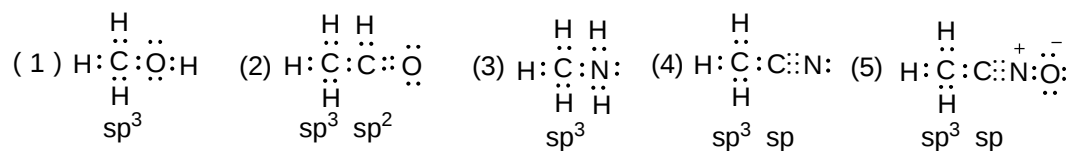


第一章 习题参考答案

1-1 略

1-2

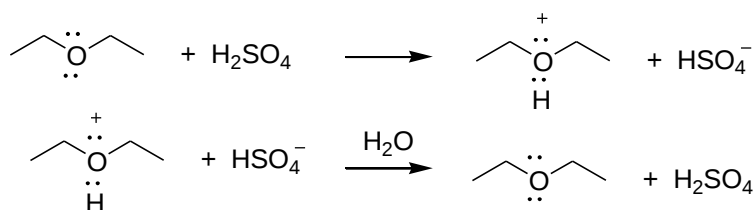


1-3 $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_2$

1-4 (A): $c < b < a$; (B): $c < b < a$; (C): $b < a < c$

1-5 有机化合物氧原子具有未共享电子对，表现为碱，与质子结合，从而溶于冷的浓硫酸。

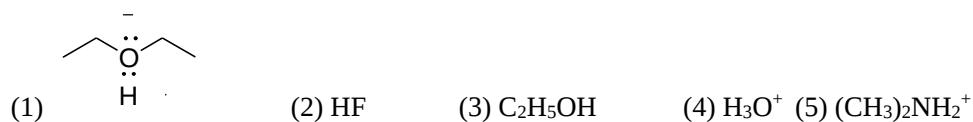
加水稀释后，释放出硫酸，又得到原来的化合物。以乙醚为例：



1-6 (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$ (4) HCOO^- (5)

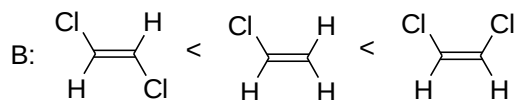
H_2PO_4^- (6) I^- (7) $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$ (8) HO^- (9) H_2O (10) NH_3

1-7 写出下列碱的共轭酸。

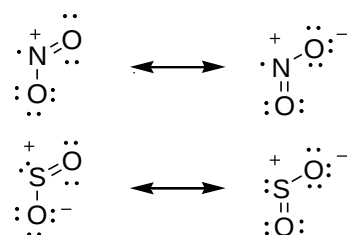


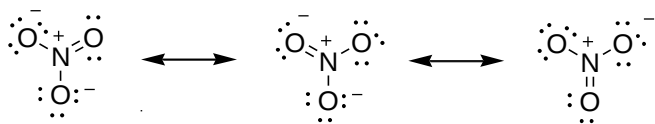
1-8 Lewis 酸 BF_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 ; Lewis 碱 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, NH_3 , $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, CH_3SCH_3 , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

1-9 A: $\text{CHCl}_3 > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{CCl}_4$



1-10



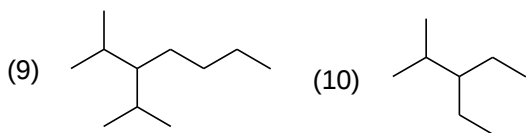
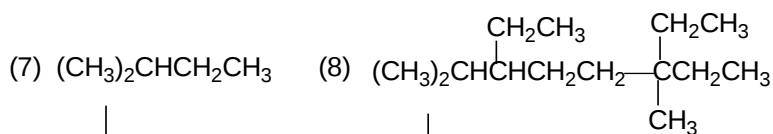


第二章 习题参考答案

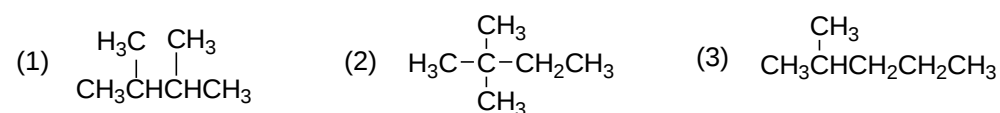
2-1

(1) 3-甲基-4-乙基庚烷; (2) 2-甲基-4-异丙基己烷; (3) 新壬烷; (4) 2-甲基-5-乙基庚烷

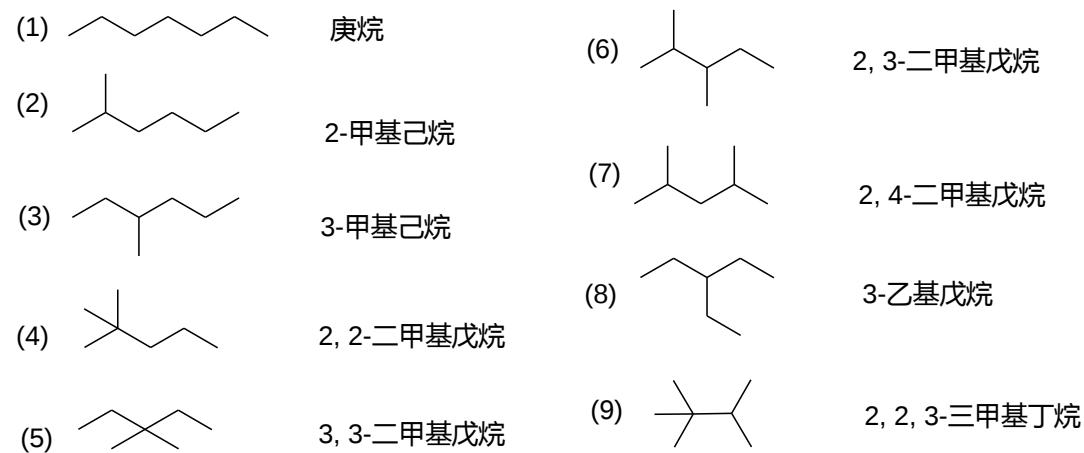
(5) 2-甲基-3-丙基己烷; (6) 4-叔丁基辛烷;



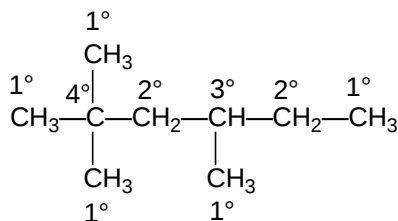
2-2



2-3



2-4



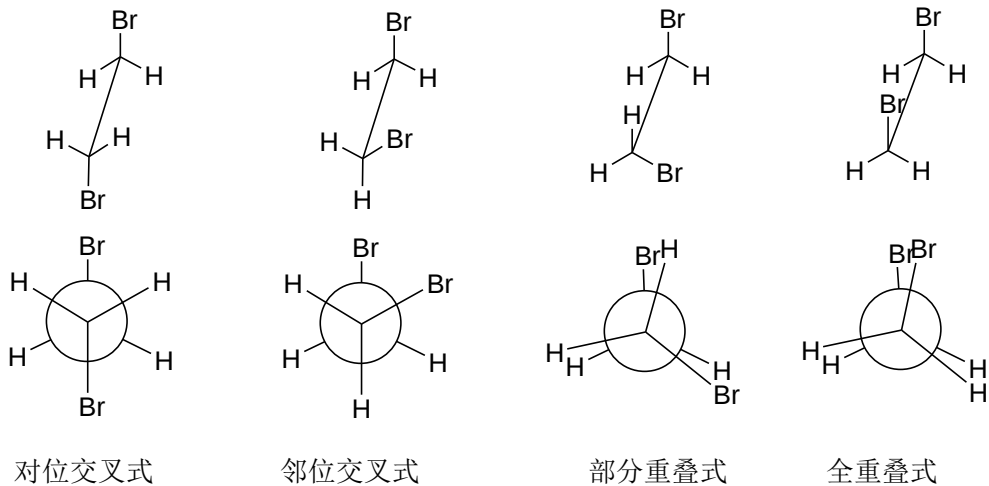
2-5 该化合物分子式为 C_8H_{18} , 结构式 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 命名为: 2,2,3,3-四甲基丁烷

2-6 化合物沸点依次降低顺序: (4) > (2) > (3) > (5) > (1)

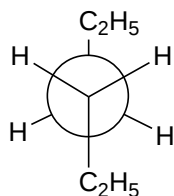
2-7 熔点：(1) > (2)；沸点：(1) < (2)

2-8 稳定性大小：(1) > (3) > (2) > (4)

2-9 1,2-二溴乙烷的四种典型构象式（从左到右稳定性依次降低）

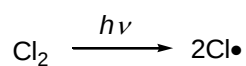


3,4-二甲基己烷的优势构象为：

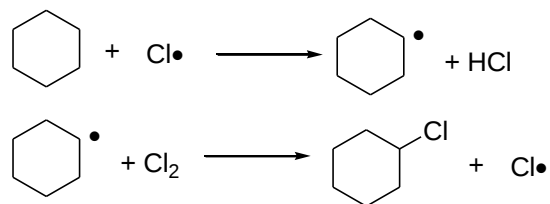


2-10

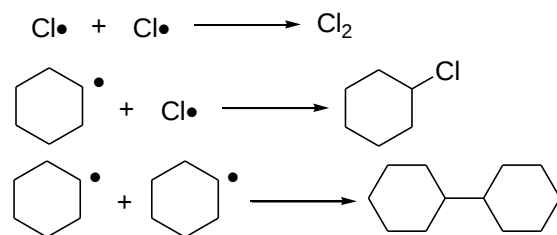
链引发：



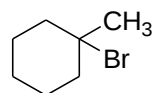
链增长：



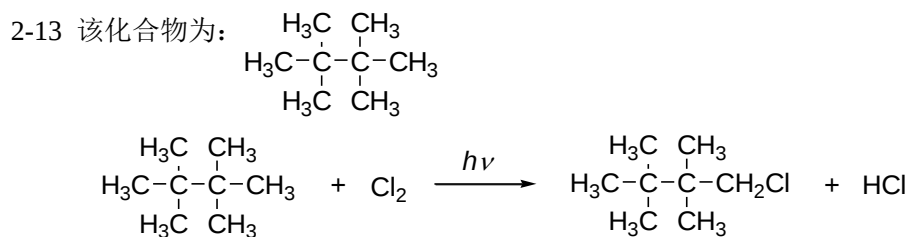
链终止：



2-11 主要的原因是：甲基环己烷分子结构中有 1 个 3°H，10 个 2°H，3 个 1°H，进行溴代



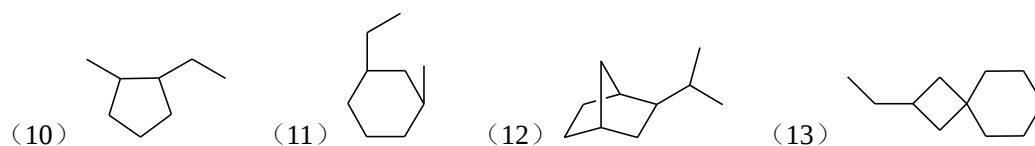
反应时，不同类型氢原子的反应活性大小是 $3^\circ\text{H} : 2^\circ\text{H} : 1^\circ\text{H} = 1600 : 82 : 1$ ，可以初步计算出 3°H 被溴取代后的产物所占百分比例大约是 66%，因此反应主要得到



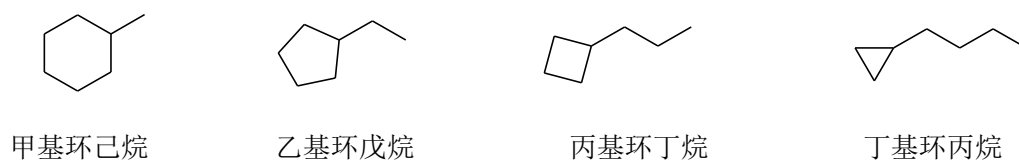
第三章 习题参考答案

3-1

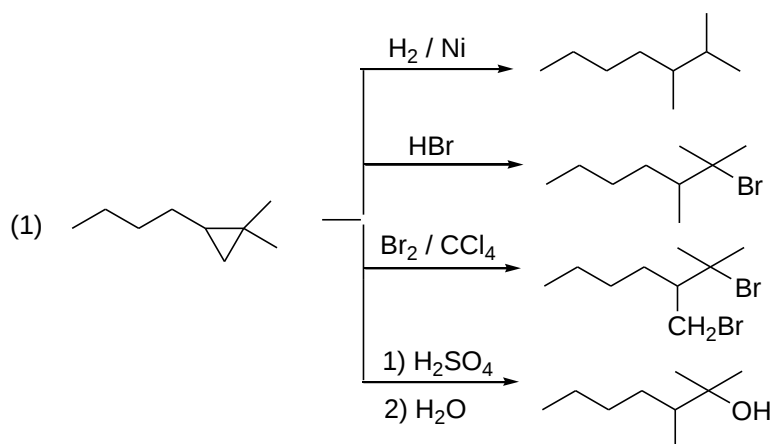
- (1) 甲基环戊烷 (2) 1-甲基-4-乙基环己烷 (3) 2-甲基-3-环丙基-6-环丁基辛烷
 (4) 反-1-甲基-2-异丙基环丁烷 (5) 1-甲基-3-环戊基环己烷
 (6) 2-甲基-8-乙基螺[4.5]癸烷 (7) 2, 7, 7-三甲基二环[4.1.0]庚烷
 (8) 二环[3.3.3]十一烷 (9) 1-甲基二环[2.2.2]辛烷

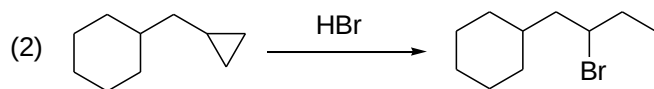


3-2 该烃分子可能为下列化合物之一：



3-3

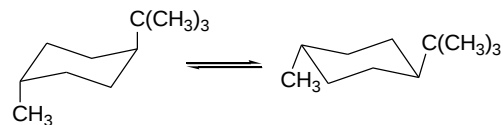
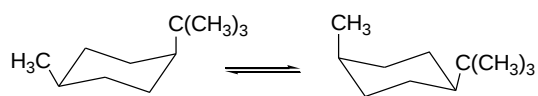




3-4

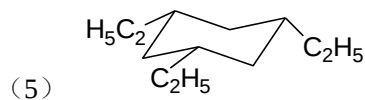
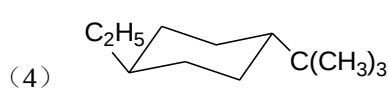
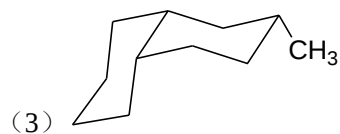
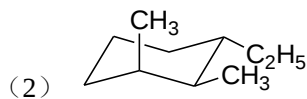
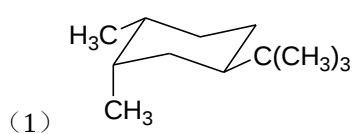
顺-1-甲基-4-丙基环己烷的椅式构象式

反-1-甲基-4-丙基环己烷的椅式构象式

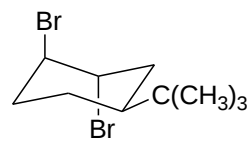
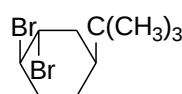
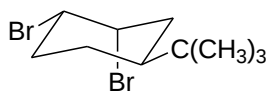
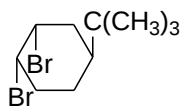
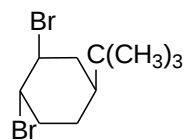
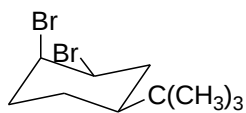
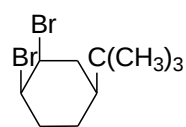


最优势构象

3-5



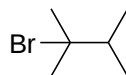
3-6 3,4-二溴-1-叔丁基环己烷可能的构象异构体如下:



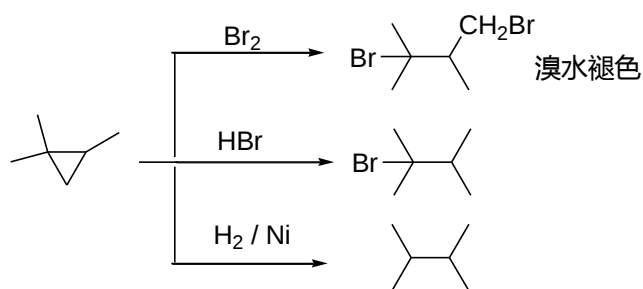
3-7 化合物 A 是:



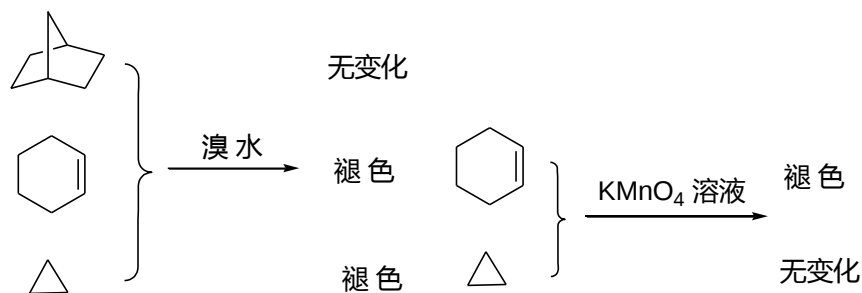
化合物 B 是:



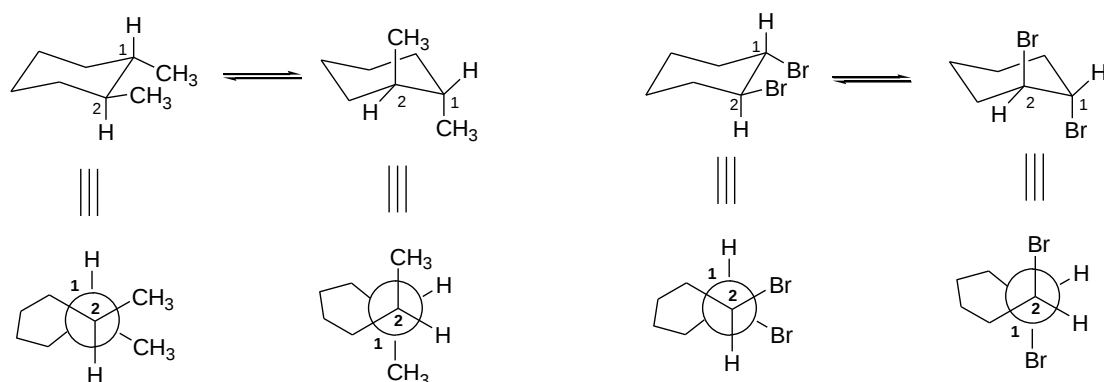
反应式:



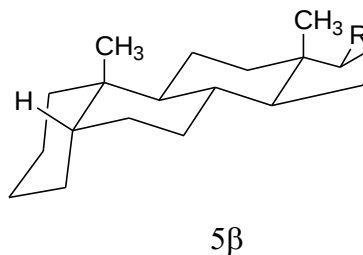
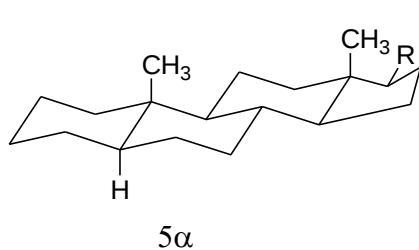
3-8



3-9 反-1,2-二甲基环己烷采用 *ee* 构象时，亚甲基和甲基是处在对位交叉式，分子内能较小；而在 *aa* 构象中，亚甲基和甲基是处在邻位交叉式，分子扭转张力相对比较大，同时由于 1,3-竖键作用，空间张力大。综合比较而言，反-1,2-二甲基环己烷的优势构象是 *ee* 构象，所以室温下反-1,2-二甲基环己烷的 90% 是二个甲基处在 *e* 键上。在反-1,3-二溴环己烷的 *ee* 构象中，尽管溴原子与亚甲基是处在对位交叉式，但是 Br 原子的体积比甲基大许多，同时 C—Br 键是极性共价键，所以极性排斥力大，内能高；而 *aa* 构象中，同样存在较大的扭转张力和空间张力，综合比较结果是反-1,3-二溴环己烷的 *ee* 构象和 *aa* 构象的分子内能相近，因此，两种构象比例各占一半。



3-10



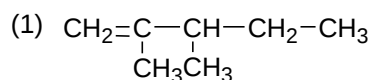
第四章 习题参考答案

思考题 4-1

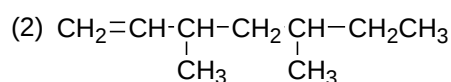
σ 键：（1）成键轨道沿键轴以“头碰头”的方式重叠，重叠程度较大，键能较大。
（2）电子云为柱状，在成键两个原子之间，受原子核约束较大，键的极化性较小。（3）成键的两个原子可以沿键轴自由旋转。（4）可以单独存在。

π 键：（1）成键轨道以“肩并肩”的方式平行重叠，重叠程度较小，键能较小。
（2）电子云为块状，通过键轴有一对称平面，电子云分对称布在该平面的上下方，受原子核约束较小，键的极化性较大。（3）成键的两个原子不能沿键轴自由旋转。（4）不能单独存在，只能在双键或三键中与 σ 键共存。

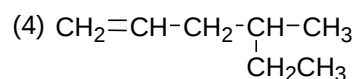
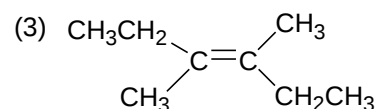
思考题 4-2



错误。应为2,3-二甲基-1-戊烯

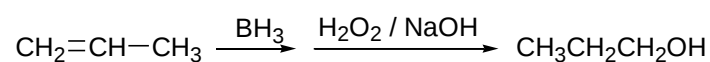
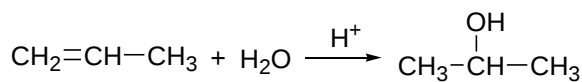


错误。应为3,5-二甲基-1-庚烯

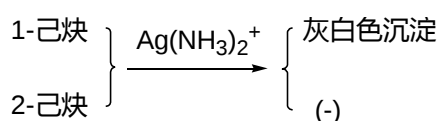


错误。应为4-甲基-1-己烯

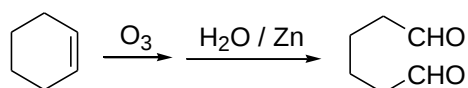
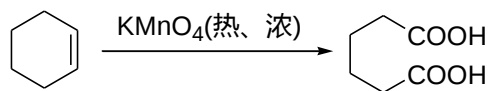
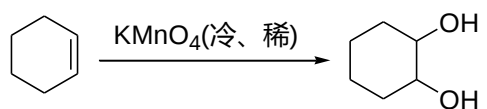
思考题 4-3



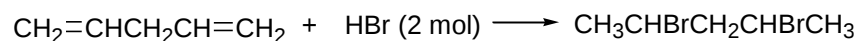
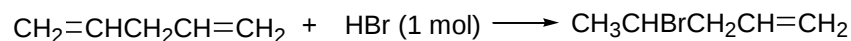
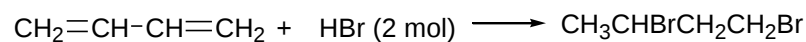
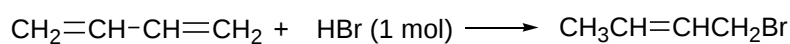
思考题 4-4



思考题 4-5



思考题 4-6



习题

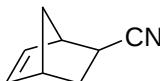
4-1

- (1) Z-4-甲基-3-庚烯
- (2) 4-丁基-3-辛烯
- (3) 5-甲基-4-丙基-1-庚炔
- (4) 6-甲基 4-辛烯-2-炔
- (5) (3Z,5E)-3,6-二甲基-4,5-二乙基-3,5-壬二烯
- (6) 8-甲基-3-壬烯-6-炔

4-2

- | | |
|---|---|
| (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ | (2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | (4) $\text{CH}_3\text{CH}=\overset{\text{C}(\text{CH}_3)_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ |
| (5) $\text{CH}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CHCH}_3$ | (6) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ |

4-3

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3$ (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{OSO}_3\text{H}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3$
- (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAg} \downarrow$
- (5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$ (6) $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
- (7) $(\text{CH}_3)_2\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ (8) $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
- (9)  (10) $\text{H}_2 / \text{Lindlar 催化剂}$

4-4

- (1) $\left. \begin{array}{l} \text{正己烷} \\ \text{1-己烯} \\ \text{1-己炔} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{Br}_2 / \text{CCl}_4} \left\{ \begin{array}{l} (-) \\ \text{褪色} \\ \text{褪色} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \left\{ \begin{array}{l} (-) \\ \text{灰白色沉淀} \end{array} \right.$
- (2) $\left. \begin{array}{l} \text{1-己炔} \\ \text{2-己炔} \\ \text{2-甲基戊烷} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{Br}_2 / \text{CCl}_4} \left\{ \begin{array}{l} \text{褪色} \\ \text{褪色} \\ (-) \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \left\{ \begin{array}{l} \text{灰白色沉淀} \\ (-) \end{array} \right.$

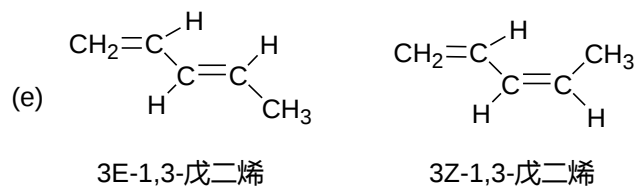
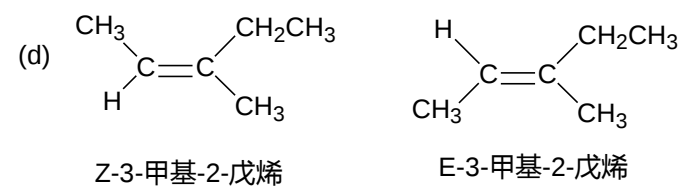
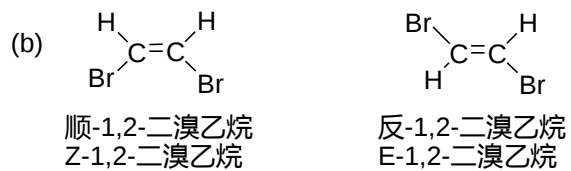
4-5

- $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$
1-戊炔 2-戊炔 3-甲基-1-丁炔
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
3E-1,3-戊二烯 3Z-1,3-戊二烯 2-甲基-1,3-丁二烯
- $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_3$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
1,2-戊二烯 2,3-戊二烯 3-甲基-1,2-丁二烯

4-6

(c) > (b) > (a)

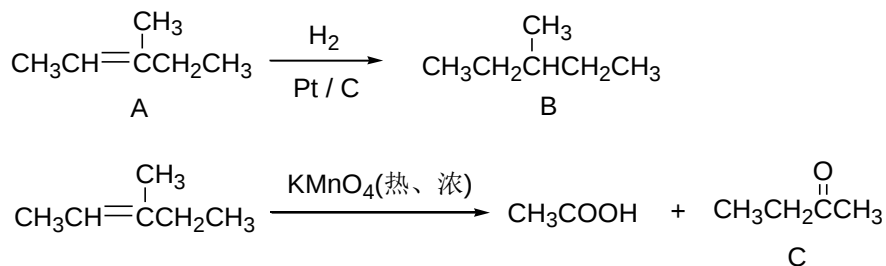
4-7



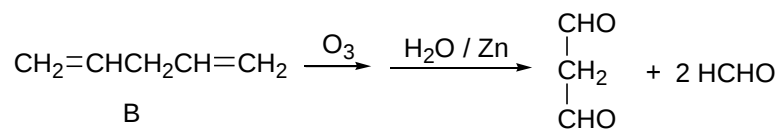
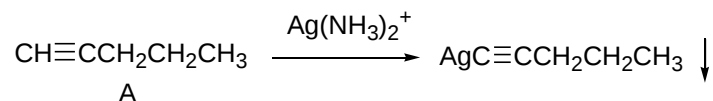
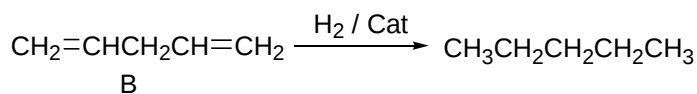
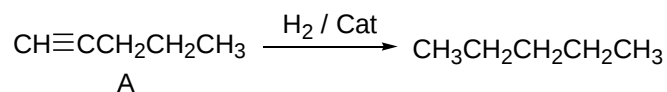
4-8

- | | |
|---------------------|------------------------|
| (1) 2-丁烯 < 2-甲基丙烯 | (2) 1-丁烯 < 2-甲基丙烯 |
| (3) 丙烯 > 3,3,3-三氟丙烯 | (4) 2-丁烯 > 1,4-二氯 2-丁烯 |

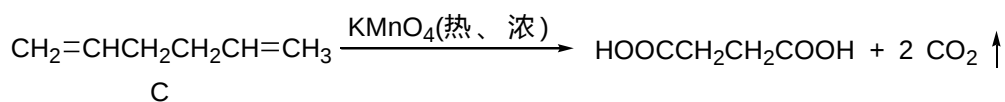
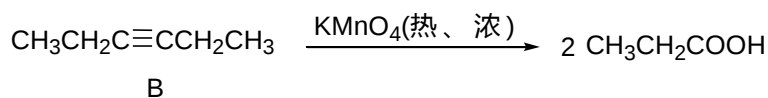
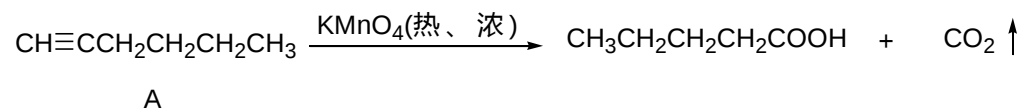
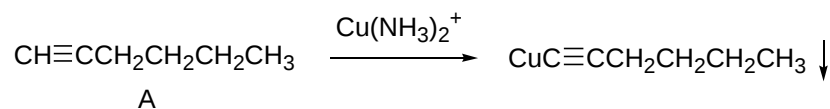
4-9



4-10



4-11



第五章 习题参考答案

思考题 5-1

历史上提出比较有代表性的苯的表达方式有：



棱晶烷



杜瓦苯

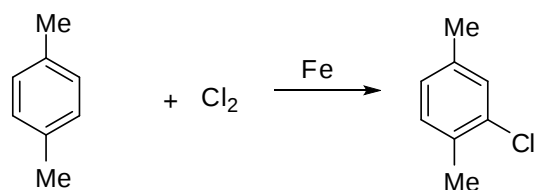
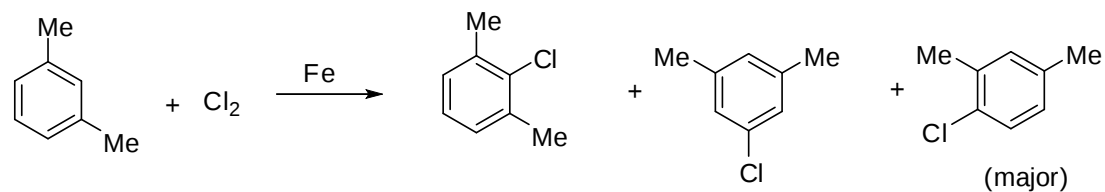
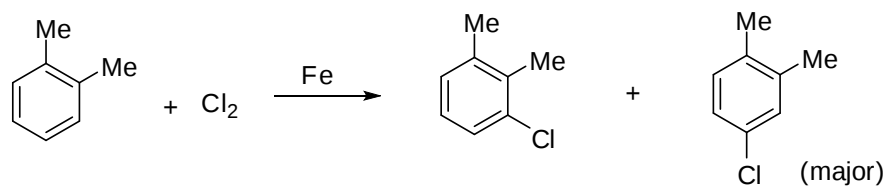


凯库勒式

现代有机化学表达苯通常采用价键式，也就是凯库勒式。

思考题 5-2

二甲苯有三种异构体，在铁粉催化下，可以分别发生以下反应：



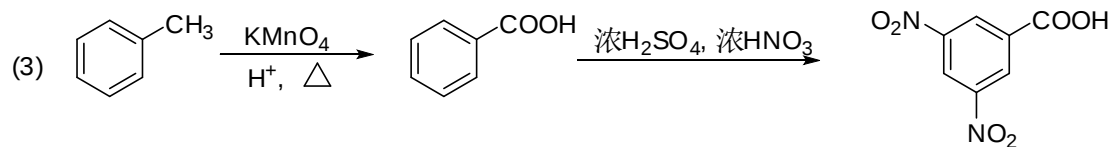
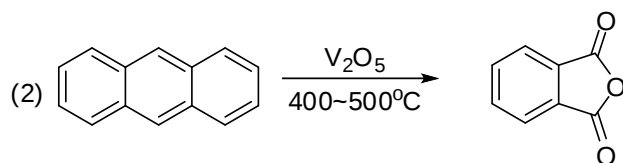
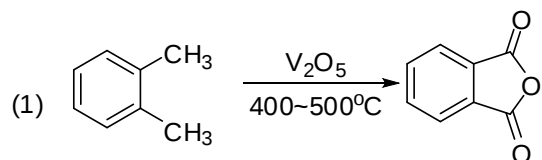
思考题 13-2

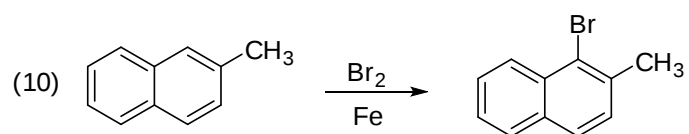
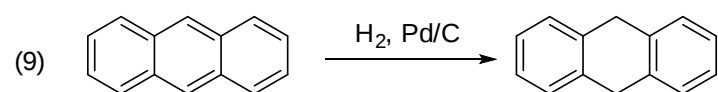
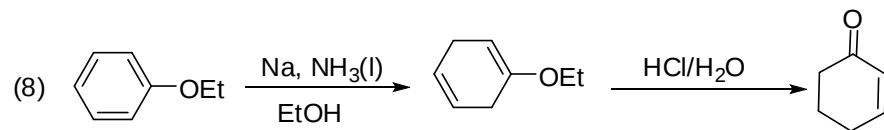
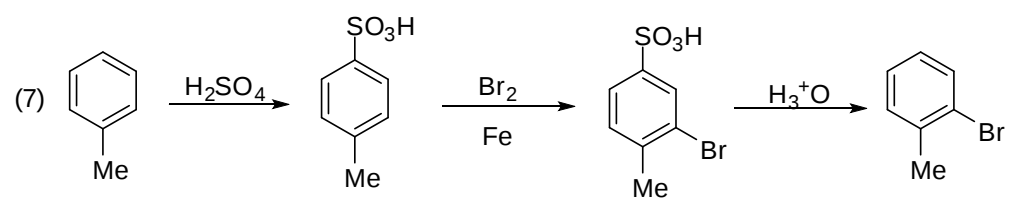
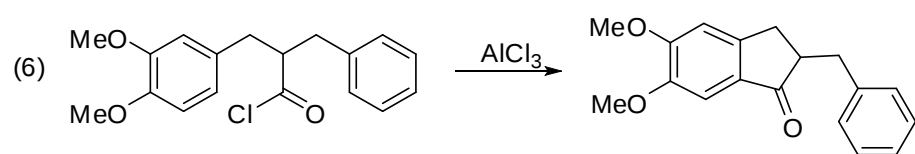
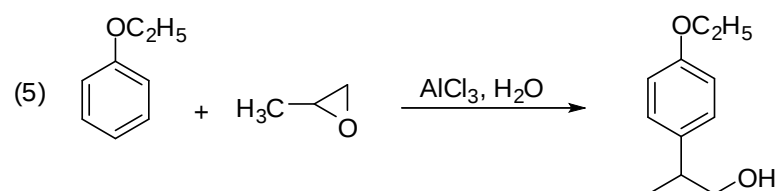
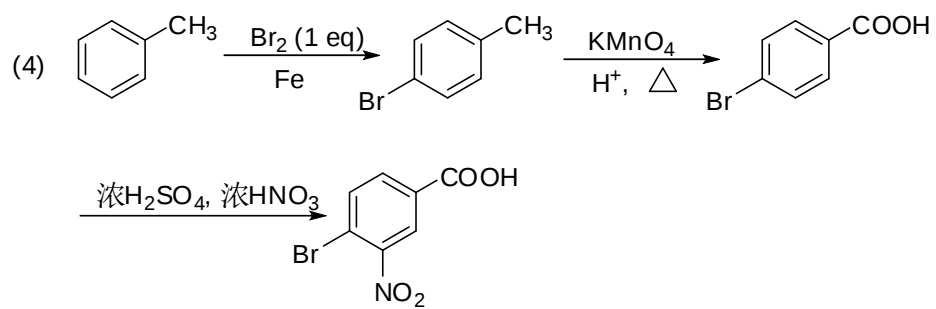
酯水解的产物为酸和醇。在皂化反应中，水解产物酸会和介质中的碱反应生成盐和水，该步反应为不可逆的。因此，虽然酯水解是可逆的，但皂化反应是不可逆的。

习题 5-1

正丙苯，邻异丁基甲苯，2-叔丁基-1,3,5-三甲苯，3-苯基-1-丁炔，4-异丙基邻二甲苯

习题 5-2

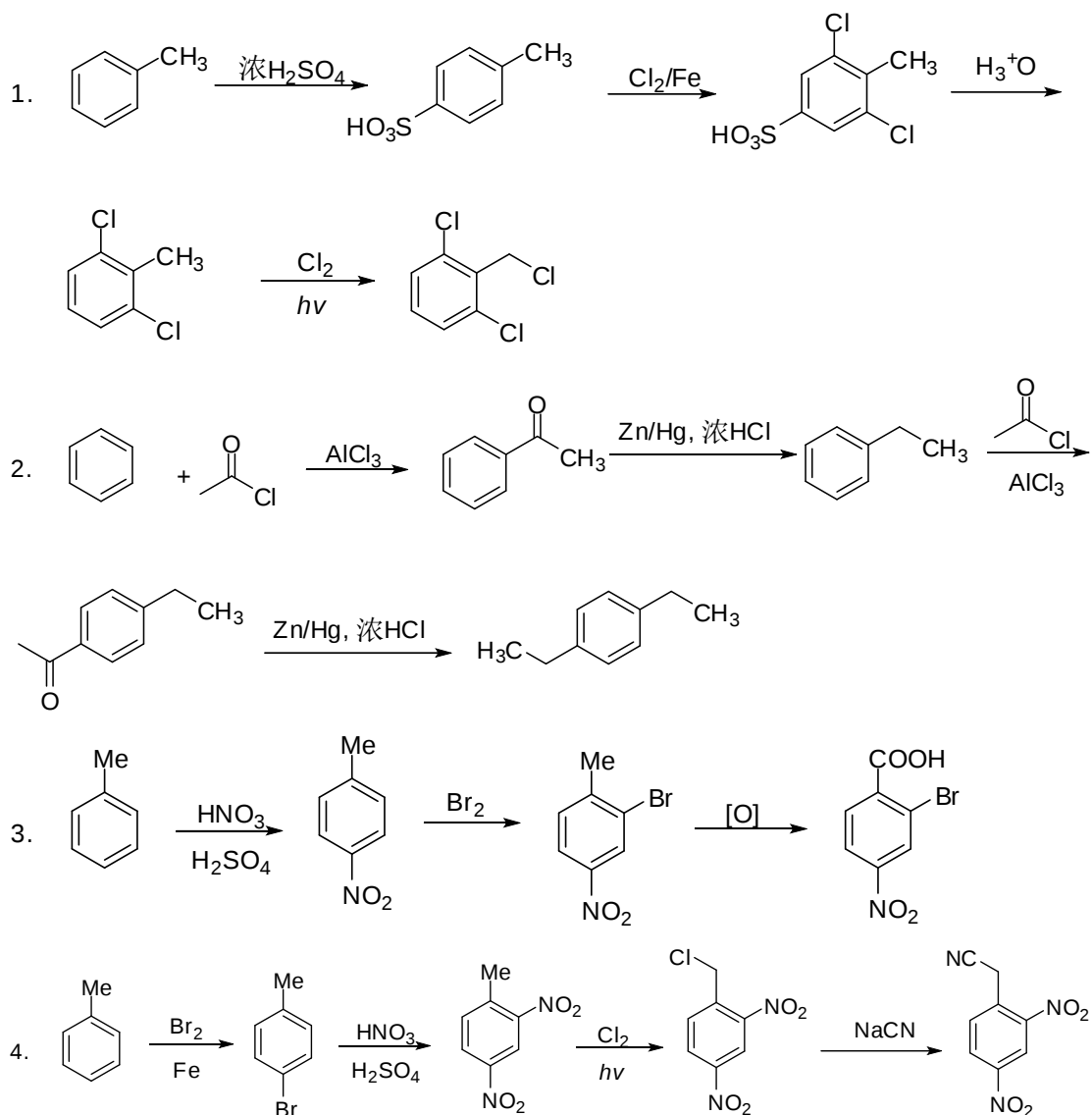




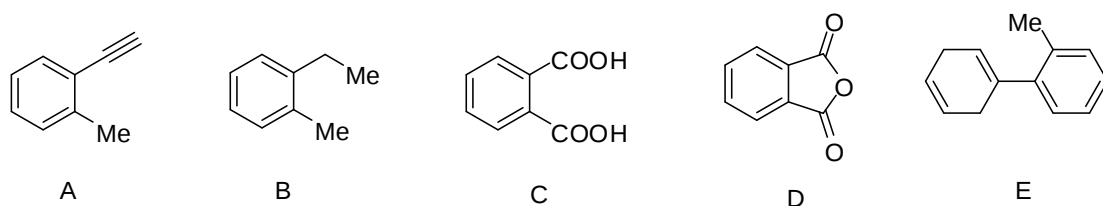
习题 5-3

2 和 5 具有芳香性

习题 5-4



习题 5-5



第六章 习题参考答案

问题 6-1

- (1) 实物与镜像不能重合的现象称为手性。
- (2) 使得偏振光的振动方向发生旋转的性质称为旋光性。
- (3) 使得偏振光的振动方向发生旋转的角度称为旋光度。
- (4) 1 mL 含 1 g 旋光性物质的溶液，放在 1 dm 长的旋光管中，用一定波长的入射光所测得的旋光度。
- (5) 彼此成镜像关系，又不能重叠的一对立体异构体互为对映异构体。

问题 6-2

答案: $[\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha}{l \times C} = -59.5^\circ$

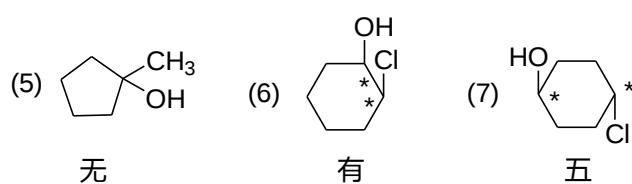
问题 6-3

(1) $C_6H_5C^*HDCH_3$ 有

(2) $CH_3CHClCH_3$ 无

(3) $CH_3C^*H(NH_2)CO_2H$ 有

(4) $CH_3CH_2C^*HOHCH_3$ 有



问题 6-4

(1) $c > a > b > d$

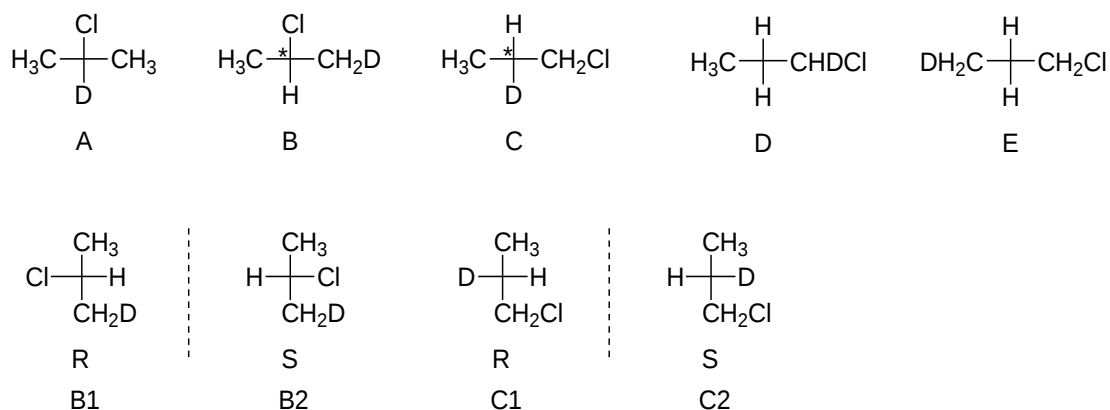
(2) $b > d > a > c$

(3) $a > b > c > d$

(4) $d > b > a > c$

问题 6-5

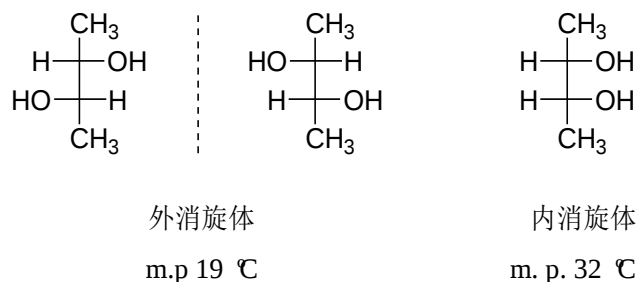
分子式为 C_3H_6DCl 化合物共有五种构造异构体，其中 B、C 有手性。



问题 6-6

将熔点为 19°C 的进行拆分，可以得到两个旋光度绝对值相同、方向相反的一对对映体的反应结果说明得到是邻二醇的一对对映体。邻二醇共有三个构型异构体，包括一个内消旋体和

一对对映体。由此推断它们的构型如下：



问题 6-7

(1) 有 (2) 无 (3) 有 (4) 有

习题答案

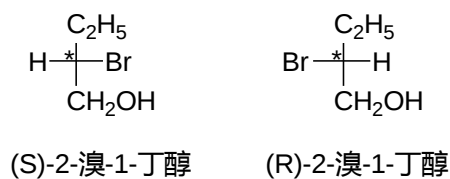
6-1

- (1) 构型：分子中原子或原子团在空间的不同排列。
构象：由于碳碳单键的旋转使分子中原子或原子团在空间的不同排列。
- (2) 构造异构：是指分子中原子或官能团的连接方式或顺序不同而产生的异构现象。
立体异构：是指具有相同的分子式，原子的连接方式或顺序相同，但是原子的空间排列方式不同所引起的异构现象。
- (3) 手性：实物与其镜像不能重叠的特性叫手性。
手性碳：和四个不同的原子或原子团相连的碳原子称为手性碳。
- (4) 旋光度：偏振光振动平面旋转的角度称为旋光度。
比旋光度：以 1mL 中含有 1g 溶质的溶液，放在 1 dm 长的旋光管中测出的旋光度。
- (5) 对映异构体：互为实物和镜像关系的异构体。
非对映异构体：不是互为实物和镜像关系的异构体。
- (6) 外消旋体：等量的左旋体和右旋体组成的混合物称为外消旋体。
内消旋体：分子中有手性碳，但是没有旋光活性的物质。
- (7) S 和 R：在手性碳原子所结合的四个基团 a、b、c、d 中，若 $a > b > c > d$ ，从 d 的对面看 a、b、c 基团顺序，如果是顺时针方向，则此手性碳的构型是右旋 R 型；反之为左旋 S 型。
- (8) + 和 -：使偏振光振动平面右旋叫 “+”，左旋的叫 “-”。

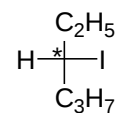
6-2

(1)、(2)、(3) 和 (4) 有旋光异构体。

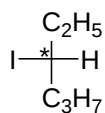
(1)



(2)

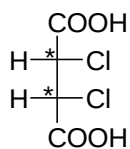


(S)-3-碘己烷



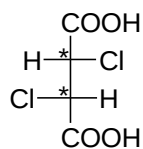
(R)-3-碘己烷

(3)

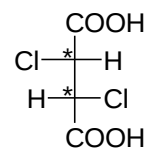


(2S,3R)-2, 3-二氯丁二酸

内消旋体



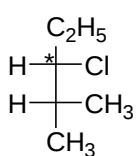
(2S,3S)-2, 3-二氯丁二酸



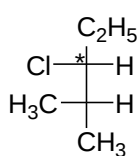
(2R,3R)-2, 3-二氯丁二酸

外消旋体

(4)

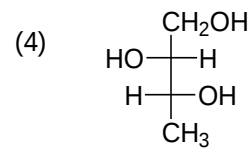
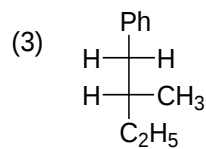
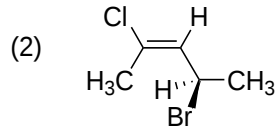
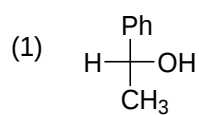


(S)-2-甲基-3-氯戊烷



(R)-2-甲基-3-氯戊烷

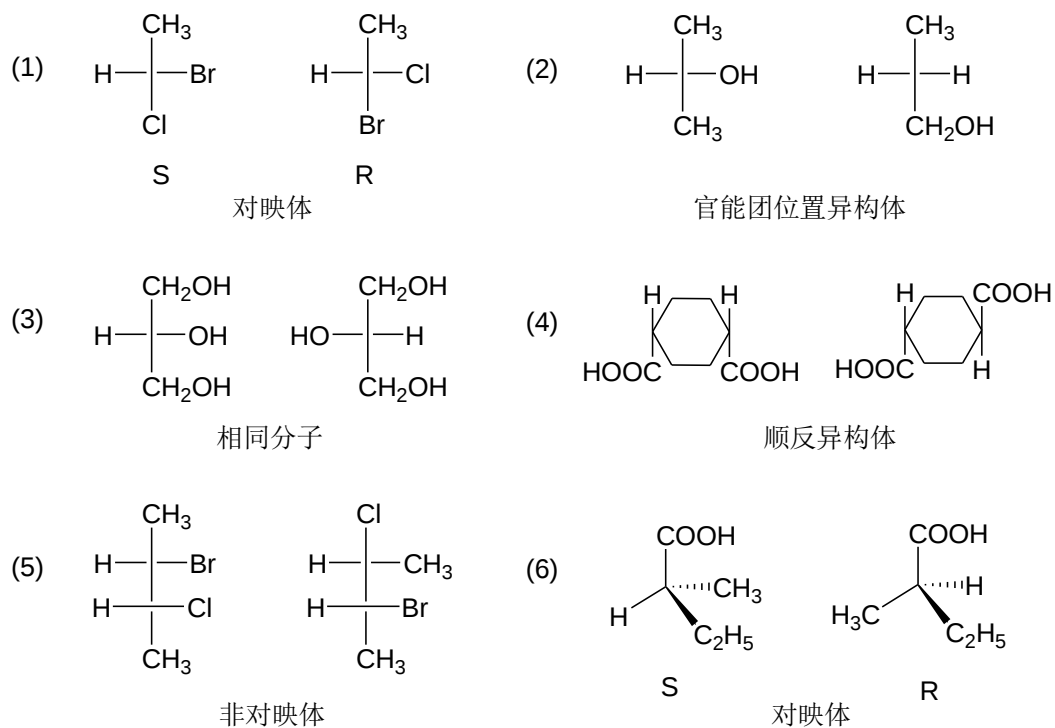
6-3



6-4

(1) 否 (2) 否 (3) 否 (4) 对 (5) 对

6-5



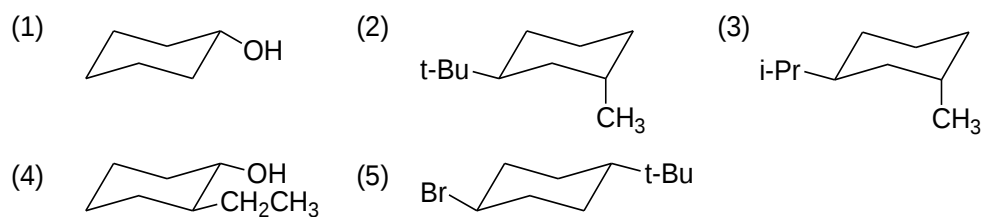
6-6

(1) 无 (2) 无 (3) 有 (4) 无 (5) 有 (6) 无

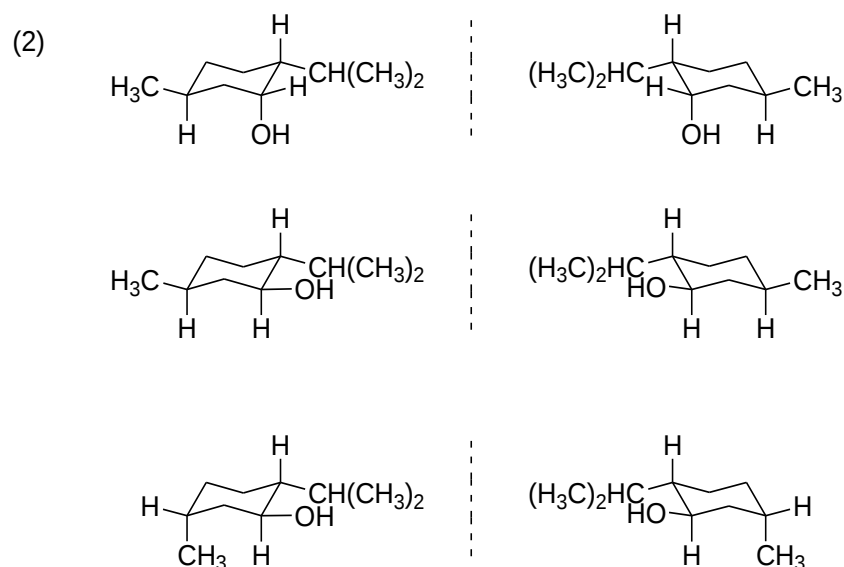
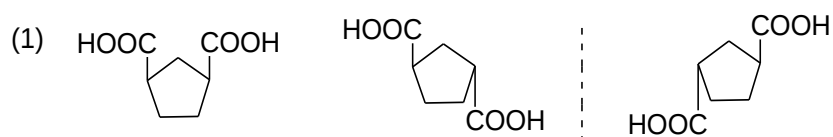
6-7

- (1) 为外消旋体，旋光度为 0。
 (2) +7.8 °

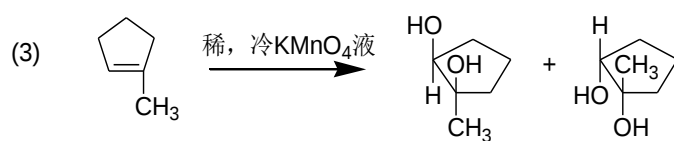
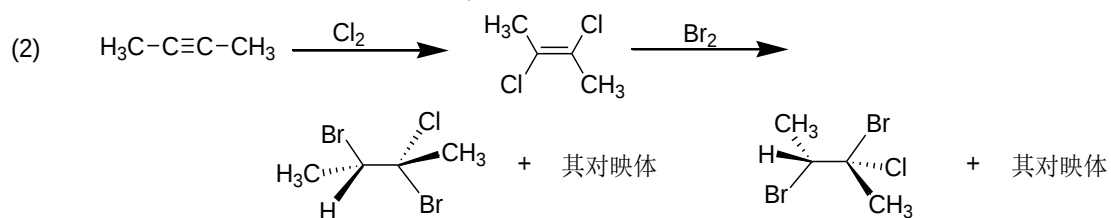
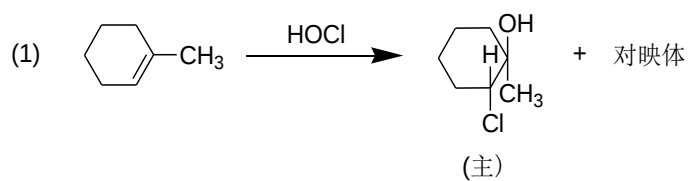
6-8



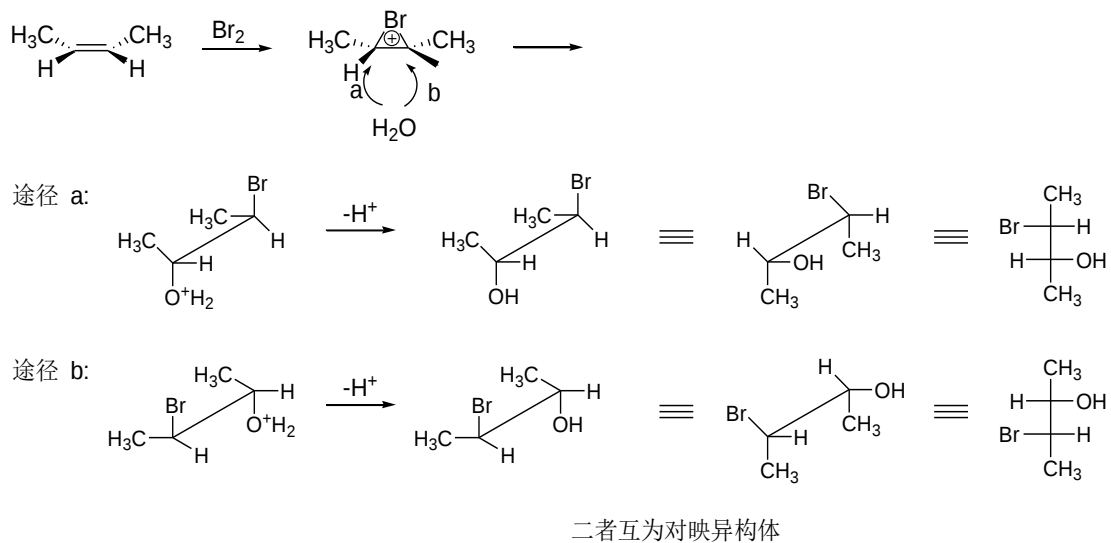
6-9



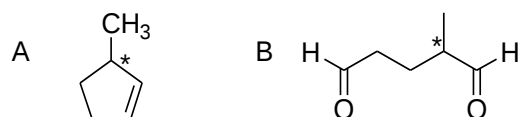
6-10



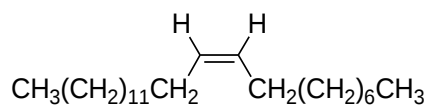
6-11



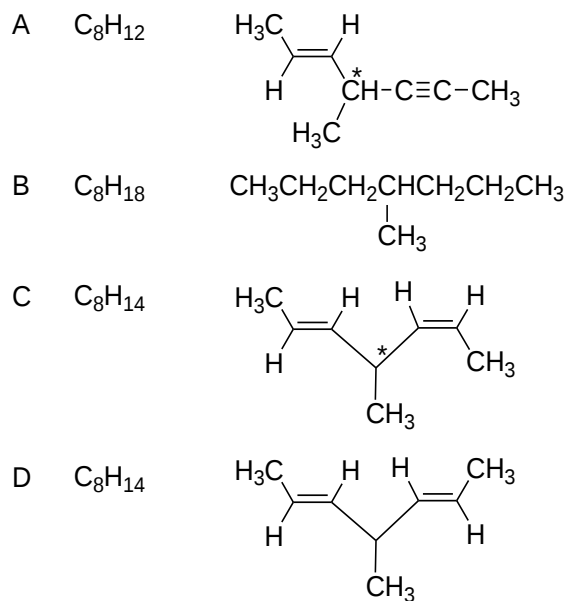
6-12



6-13



6-14



第七章 参考答案

问题 7-1

- (1) 2-甲基 2-溴丁烷；叔卤代物
- (2) 3, 3-二甲基 4-碘-1-丁炔；伯卤代物
- (3) 3-氯-1, 4-戊二烯；仲卤代物
- (4) 氯苯；乙烯型卤代物
- (5) 5-氯-2-庚烯；烯丙型卤代物
- (6) 4-溴环戊烯；仲卤代物

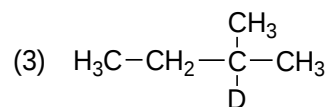
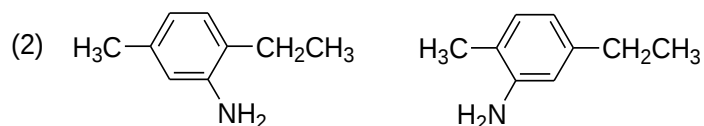
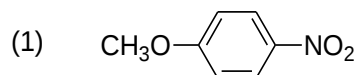
问题 7-2

用 AgNO_3 /醇来鉴别。其中 (1) 在室温下有沉淀产生, (2) 不反应; (3) 在加热条件下有沉淀产生。

问题 7-3



问题



问题 7-5

- (1) $\text{S}_{\text{N}}2$ 。甲基体积小, I^- 为非常好的离去基团, 有利于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。
- (2) $\text{S}_{\text{N}}1$ 。 $^+\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 稳定, 有利于 $\text{S}_{\text{N}}1$; 叔丁基体积大, 不利于亲核试剂从碳氯键背向进攻, 不利于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。
- (3) $\text{S}_{\text{N}}1$ 。水的极性大, 亲核试剂较弱, 可按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 进行反应的过渡态产生稳定化作用, 降低了反应的活化能。

思考题 7-6

对于 $\text{E}1$ 历程, 主要是由于叔卤代烃所生成的叔碳正离子最稳定, 其次为仲碳正离子, 伯碳

正离子最不稳定。此外，碳-碳双键（C=C）上烷基越多，则消除产物烯烃越稳定，也就愈容易生成。因此，卤代烃按 E1 历程发生反应，其活性顺序是叔卤代烷活性最高。

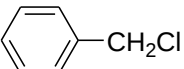
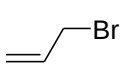
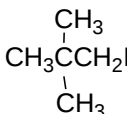
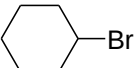
在 E2 历程中，碱试剂进攻 β -碳原子上的氢原子。 α -碳原子所连烷基的空间位阻因素对于碱试剂进攻 β -碳原子上的氢原子的影响不大。此外，叔卤代烃发生消除后所生成的烯烃的相对稳定性高。因此，叔卤代烃按 E2 历程发生消除反应的活性较大。

思考题 7-7

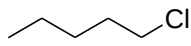
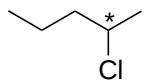
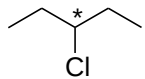
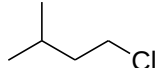
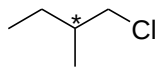
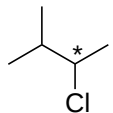
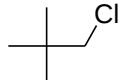
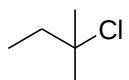
$3 > 4 > 5 > 2 > 6 > 1$

习题

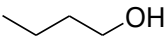
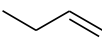
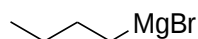
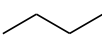
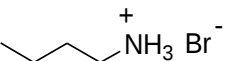
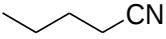
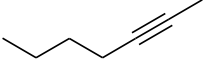
7-1

- (1) CHCl_3 (2)  (3)  (4) 
 (5)  (6) 1-氯-1-丙烯 (7) 叔丁基氯 (8) 1,2-二氯乙烷
 (9) 反-1,2-二氯环己烷

7-2

-  1-氯戊烷(伯)
 2-氯戊烷(仲)
 3-氯戊烷 (仲)
 3-甲基-1-氯丁烷(伯)
 2-甲基-1-氯丁烷(伯)
 2-甲基-3-氯丁烷(仲)
 2,2-二甲基-1-氯丙烷(伯)
 2-甲基-2-氯丁烷(叔)

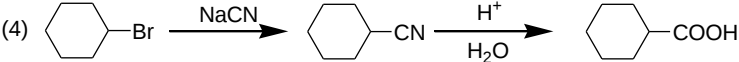
7-3

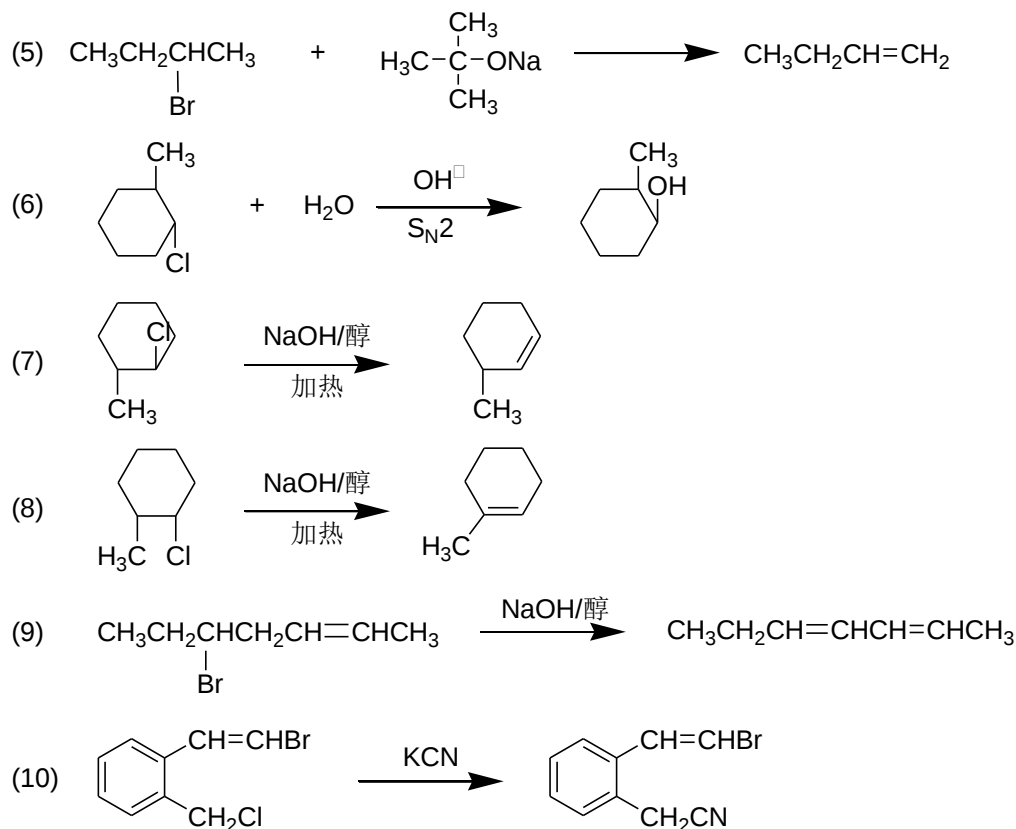
- (1) 
- (2) 
- (3) i)  MgBr ii) $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$ + 
- (4)  Br^- 溴化正丁铵
- (5) 
- (6) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NO}_3$
- (7) 

7-4

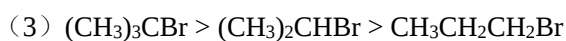
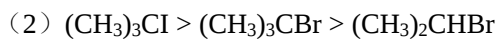
(1) $\text{S}_{\text{N}}2$; (2) $\text{S}_{\text{N}}1$; (3) $\text{S}_{\text{N}}2$; (4) $\text{S}_{\text{N}}1$; (5) $\text{S}_{\text{N}}2$; (6) $\text{S}_{\text{N}}2$

7-5 写出下列反应的主要产物。

- (1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{Mg}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl} \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOMgCl} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$
- (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{NaOH/醇}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
- (4) 



7-6



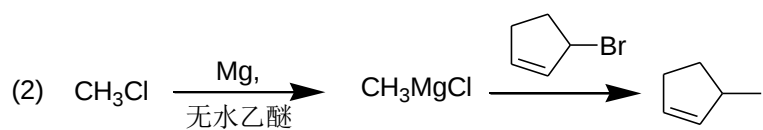
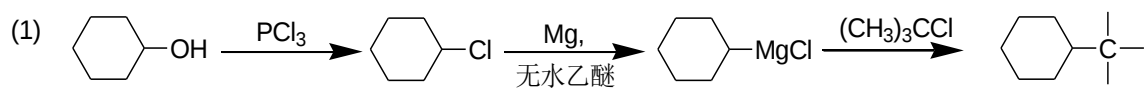
7-7

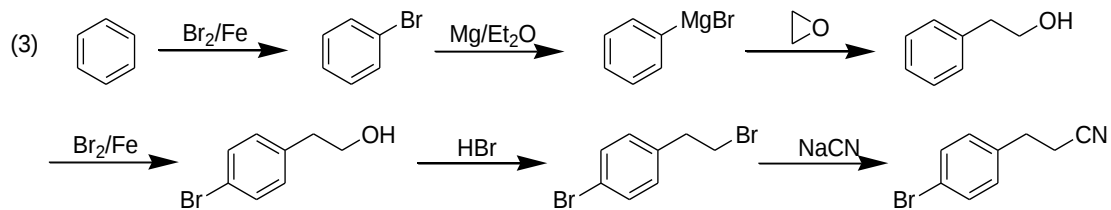
(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 比 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 反应速度快。因为 I⁻ 更容易离去。

(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$ 的速度更快一些。因为该物质的中心碳原子（仲碳）的空间位阻与叔碳原子相比更小。

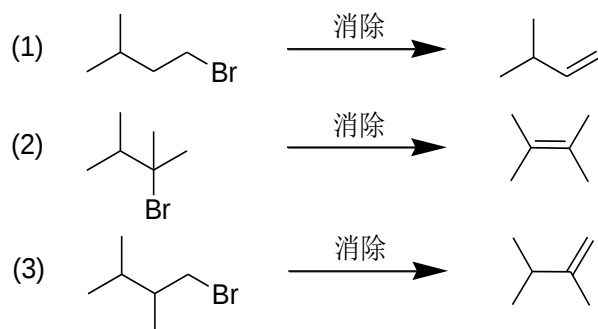
(3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 的速度更快一些。因为它是伯氯代烃，而后者是烯基氯，分子中存在 p- π 共轭，C-Cl 键更强一些。

7-8





7-9



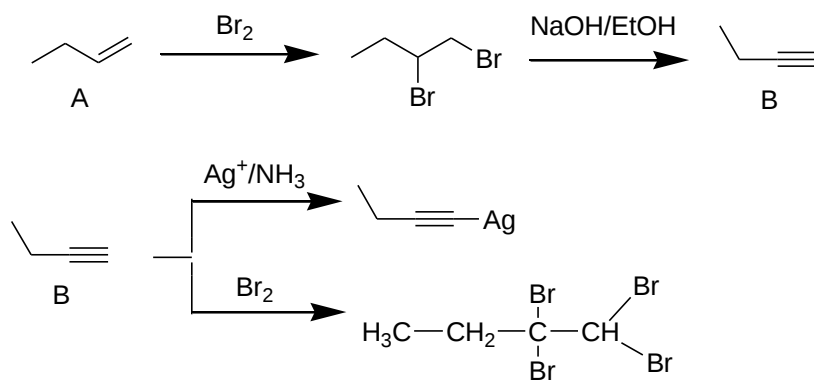
7-10

(1) AgNO_3 /醇溶液, 1-氯丙烷长时间加热有沉淀, 2-氯丙烷稍微加热有沉淀, 1-氯丙烯不反应。

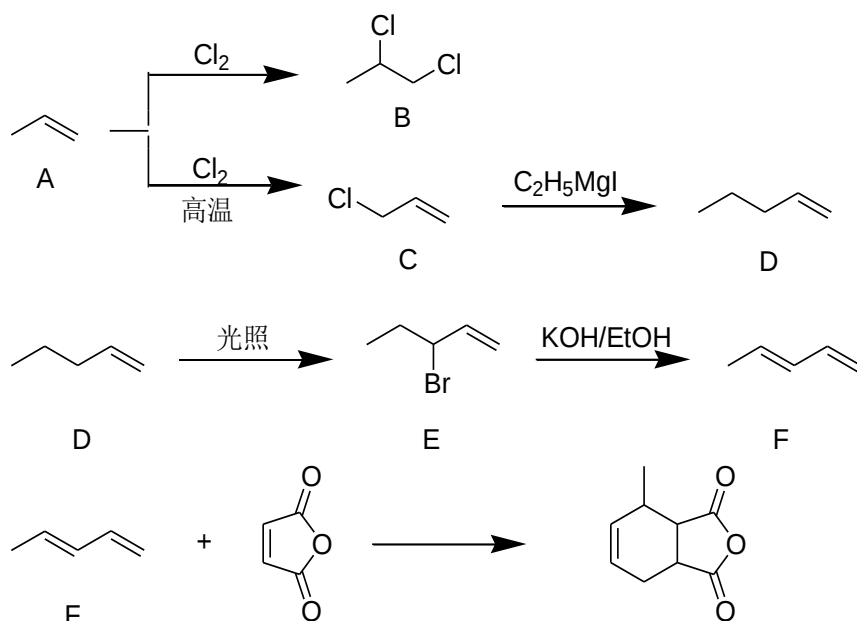
(2) AgNO_3 /醇溶液, PhCH_2Br 室温下有沉淀, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 长时间加热有沉淀, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$ 稍微加热有沉淀。

(3) AgNO_3 /醇溶液, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHBr}$ 不反应, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ 室温下有沉淀, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 长时间加热有沉淀。

7-11



7-12



7-13

(2) 更合理一些。因为在强碱 $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ 存在下，叔卤代烃易发生消除反应生成相应的烯烃，而 BrCH_2CH_3 (伯氯) 不易发生消除，易发生取代反应。

7-14

图示化合物为手性叔卤代烃。叔卤代烃水解主要通过 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理进行。 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理中，首先发生叔卤代烃的 C-X 键的异裂，生成 X^- 和相应的碳正离子 R^+ 。因此，原来连接氯原子的手性碳转变为具有平面结构的碳正离子， OH^- 从平面的两侧进攻碳正离子，从而生成顺、反两种构型的醇。

第八章 参考答案

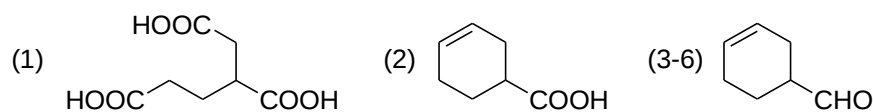
思考题 8-1: 2,3-二甲基-2,3-丁二醇、2-丙烯醇、(1*R*,2*S*,5*R*)-2-异丙基-5-甲基环己醇、(Z)-3-己烯醇、3,7-二甲基-6-辛烯醇和(2*R*,3*R*,4*R*,5*R*)-1,2,3,4,5,6-己六醇。

思考题 8-2: 醇和水之间存在分子间氢键作用力。

思考题 8-3: NaH 和 Na 。

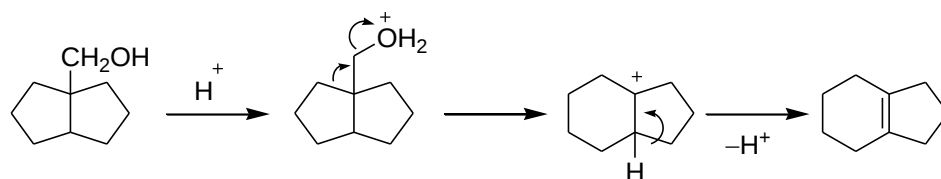
思考题 8-4: 叔丁基溴难于发生亲核取代反应；而碘甲烷不发生消除反应。

思考题 8-5:

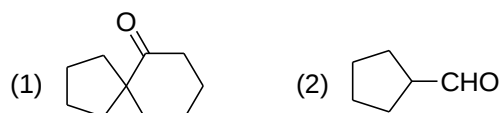


思考题 8-6: (1) PBr_3 , (2) SOCl_2 , (3) a) TsCl , Py ; b) NaCl

思考题 8-7:



思考题 8-8:

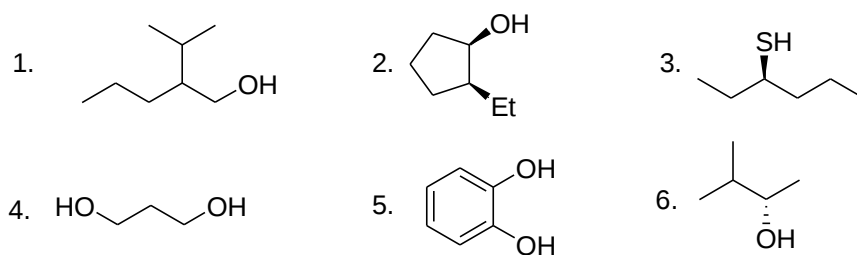


思考题 8-9. 将混合物用碱处理后，用乙醚萃取，有机相除去溶剂后得到 4-氯环己醇，水相用酸中和以后萃取得到对氯苯酚。

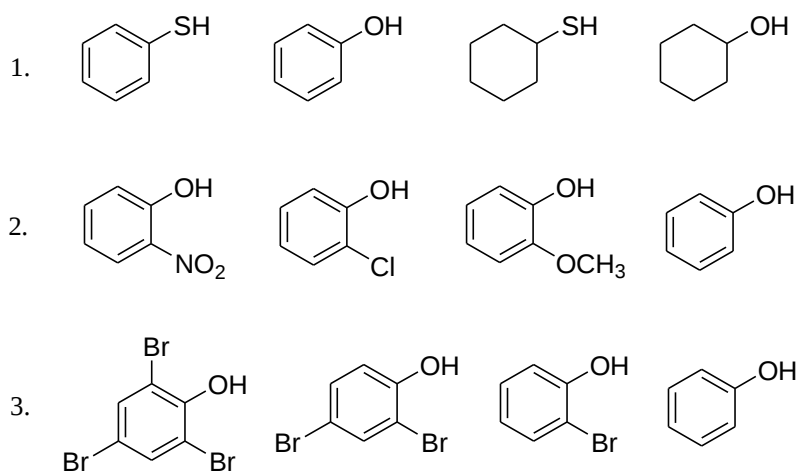
习题

8-1 (1) 3-甲基-1-丁醇; (2) 4-环丙基-3-己醇; (3) 反-4-甲基环己醇; (4) 羟甲基环己烷; (5) (2*R*,4*R*)-4-甲基-2-己硫醇; (6) 1,2,4-丁三醇; (7) 2,4,6-三甲基苯硫酚; (8) 3-叔丁基苯酚; (9) 1,2,4-苯三酚; (10) 4-羟基苯甲酸。

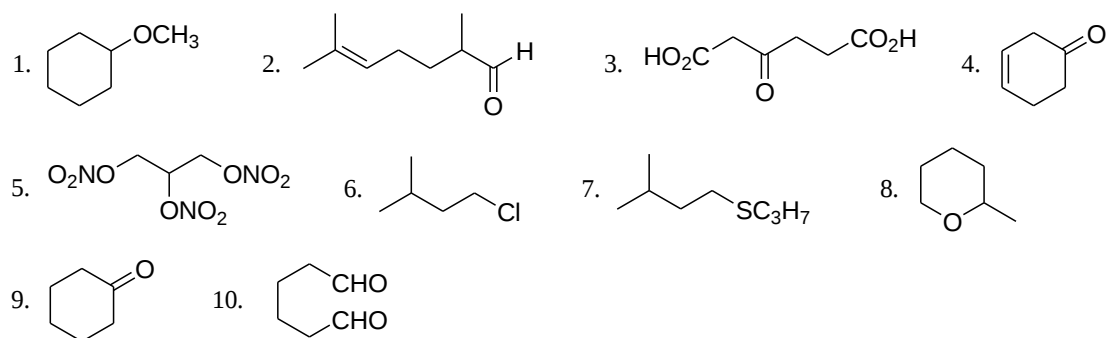
8-2



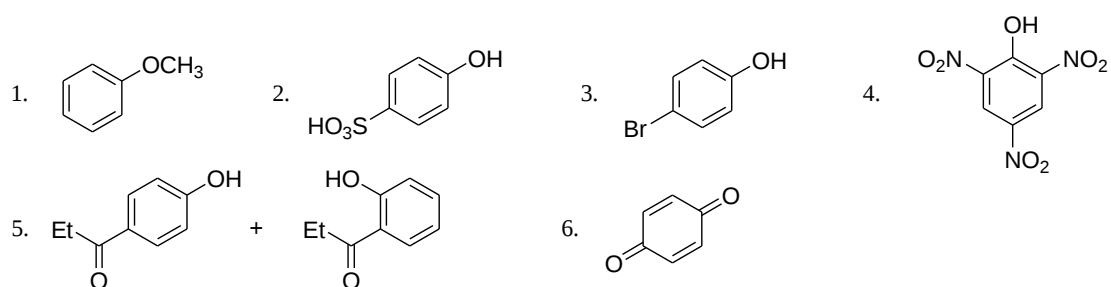
8-3



8-4

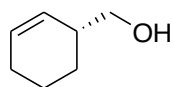


8-5

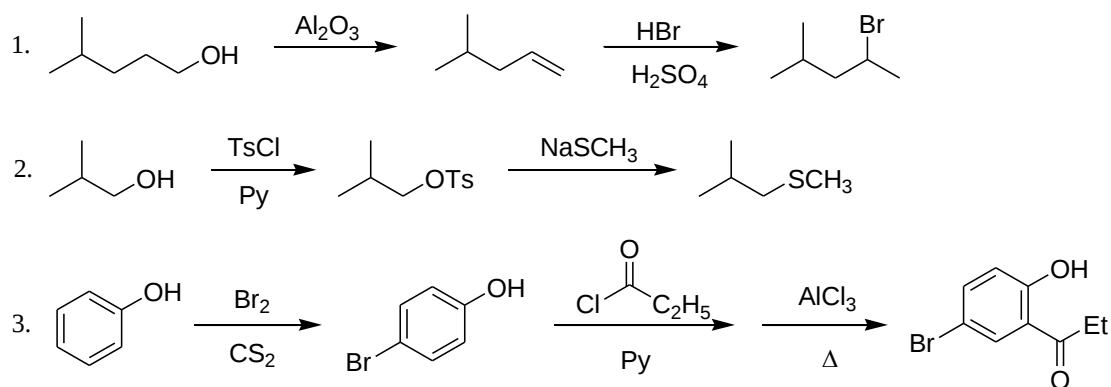


8-6 (1) 在 FeCl_3 作用下呈蓝色的为苯酚；(2) 能够溶于 NaOH 水溶液的为苯酚。

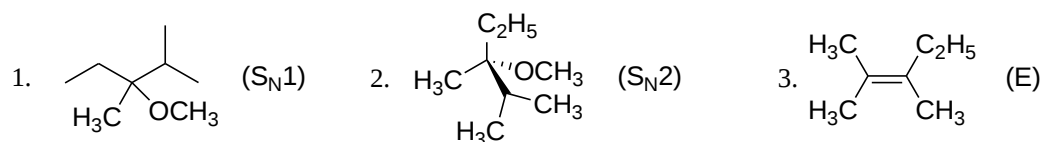
8-7



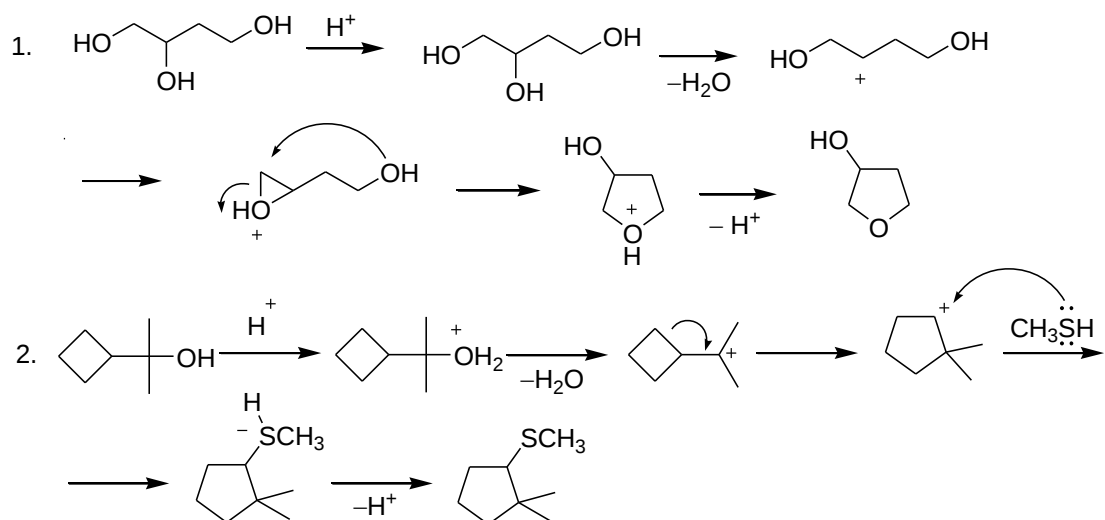
8-8



8-9



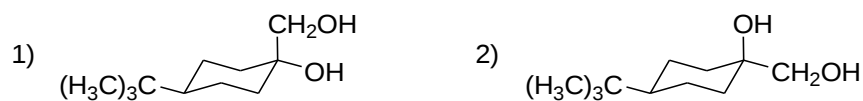
8-10



第九章 参考答案

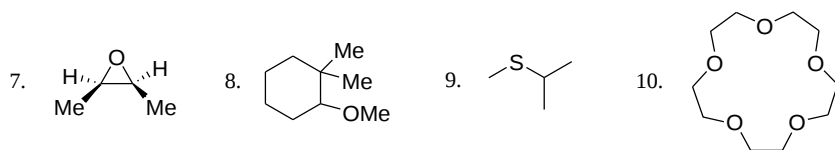
思考题 9-1 1) *i*-PrBr, EtOH; 2) PhCH₂Br, MeOH; 3) PhOH, *i*-PrBr。

思考题 9-2 机理略。

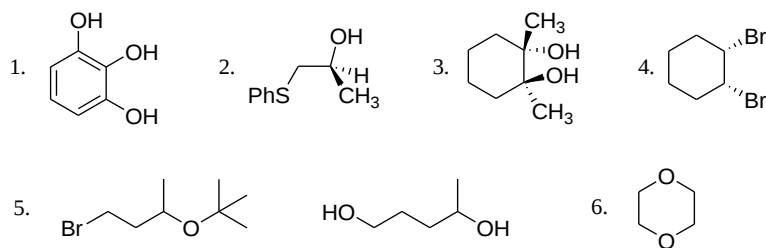


习题

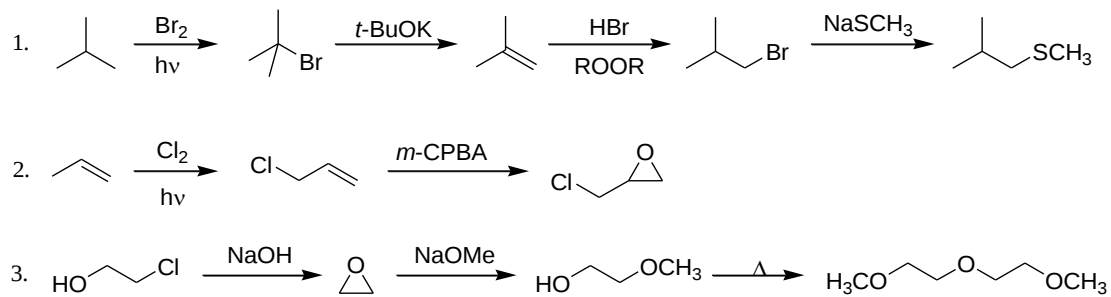
9-1 1) 4-甲基-2-甲氧基戊烷; 2) 苯基异丙基醚; 3) 异丁醚; 4) 1,1,1-三氟-2-氯乙基-1',1'-二氟甲基醚; 5) 甲基-2-氯乙基硫醚; 6) 反-3-甲基-2-丙基氧杂环丁烷;



9-2

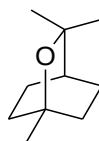


9-3

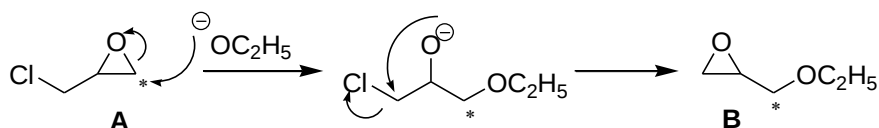


9-4 B。

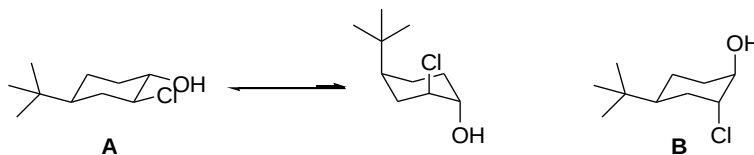
9-5 1,3,3-三甲基-2-氧杂双环[2.2.2]辛烷



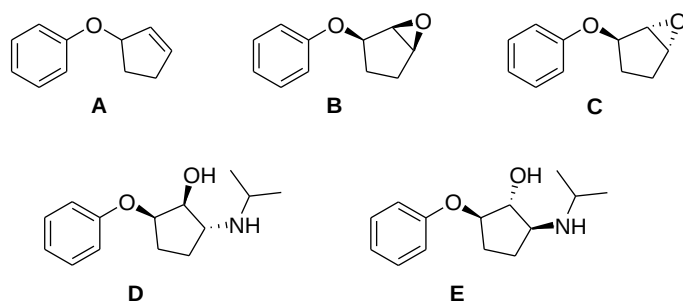
9-6



9-7 化合物 **B** 的反应比较快。因为 **B** 的稳定构象中大基团叔丁基处于横键，羟基化氯原子都在竖键，分子内亲核取代易发生。化合物 **A** 则需要进行构象转换，需较高能量。



9-8

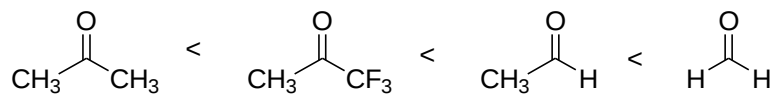


第十章 参考答案

思考题 10-1

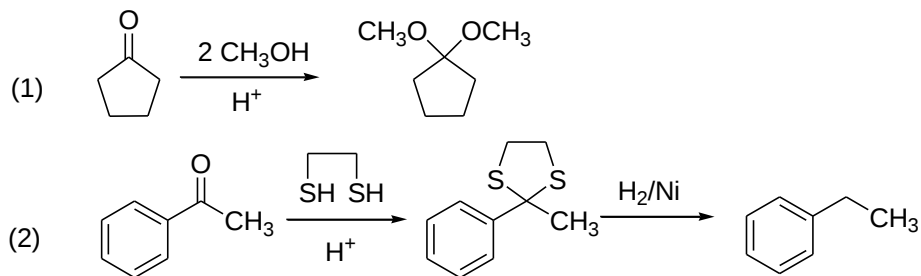
(1) 4-苯基丁醛 (2) 2-甲基丁醛 (3) 2-己酮 (4) 3-丁烯-2-酮 (5) 2,4-二甲基环己酮

思考题 10-2

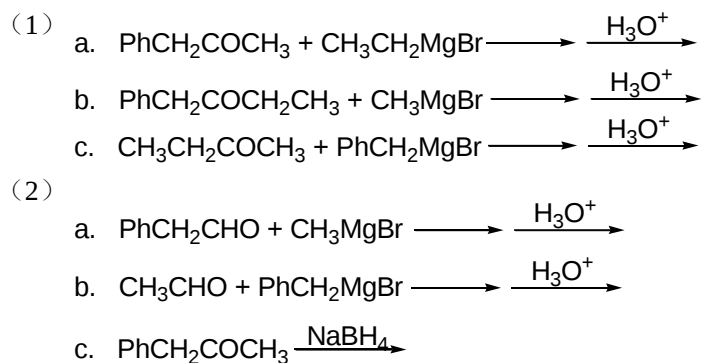


有电子因素和空间因素的影响。

思考题 10-3



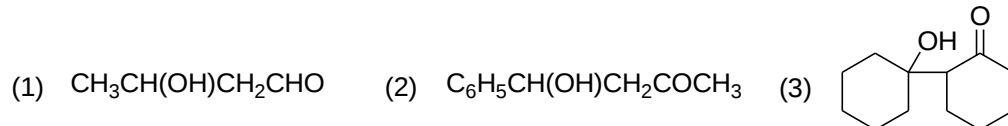
思考题 10-4



思考题 10-5

(1) PhCOCH_3 , CH_2Br (2) 环己酮, CH_3Br (3) 2-甲基丁醛, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$

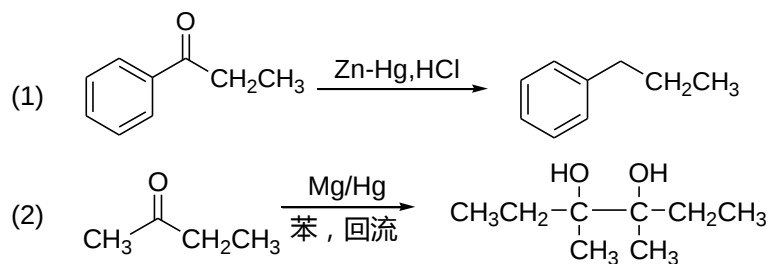
思考题 10-6



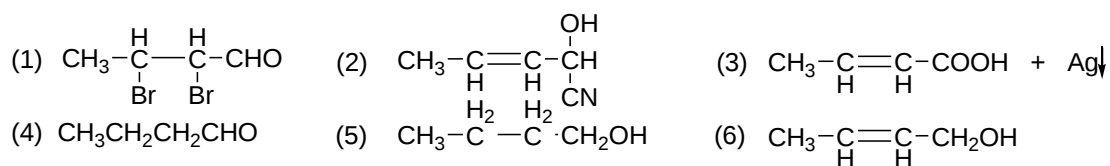
思考题 10-7

利用碘仿反应, 反应液变混浊的是 2-丁醇, 没有的正丙醇。

思考题 10-8



思考题 10-9

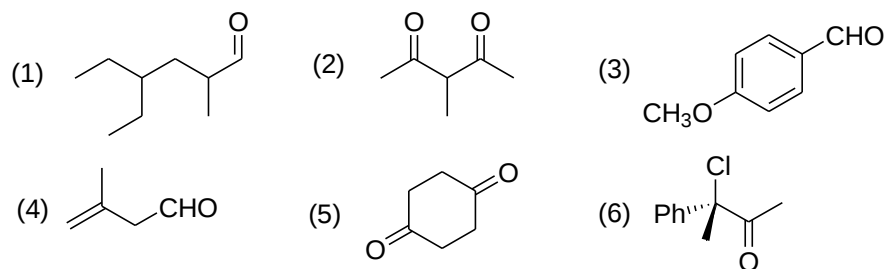


习题

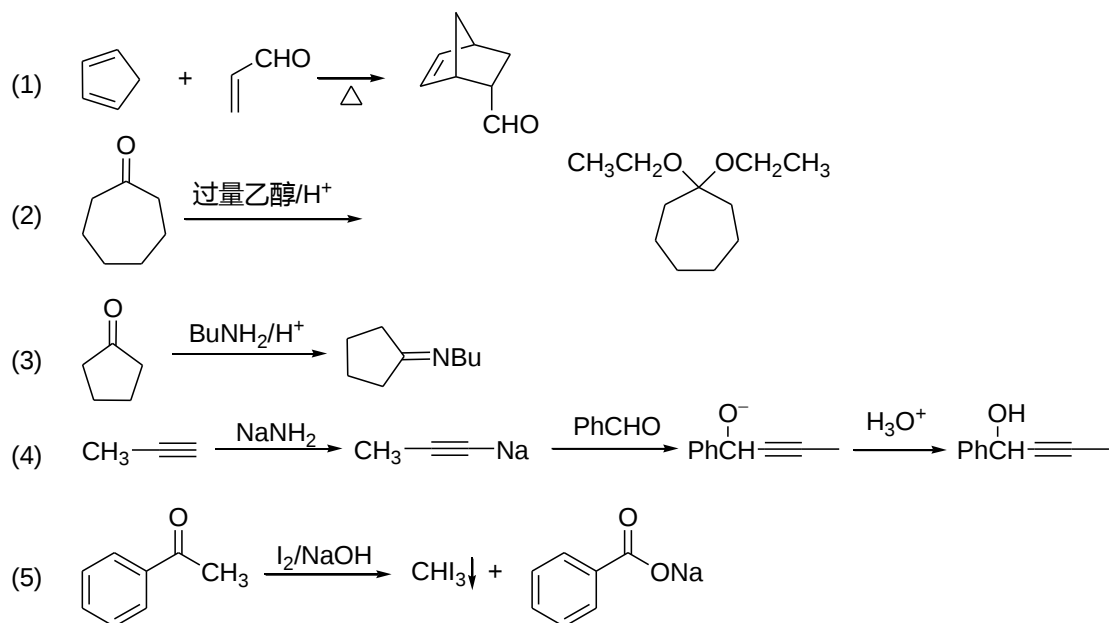
10-1

- (1) 4-甲基-3-戊烯醛 (2) 3-己酮 (3) 2-甲基-4-氯苯甲醛
(4) 7-苯基-6-氯-6-辛烯醛 (5) 苯丙酮

10-2

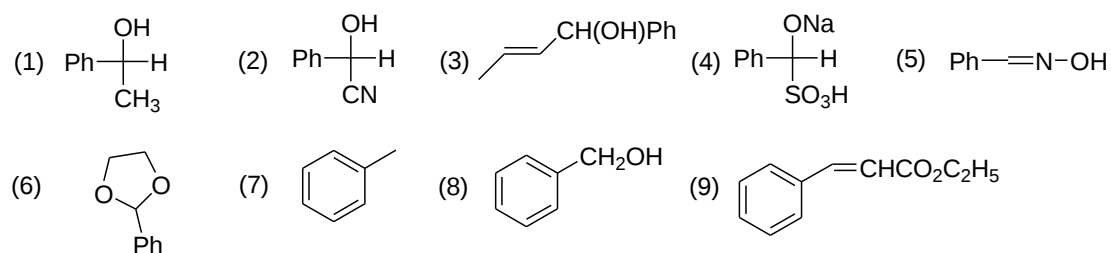


10-3

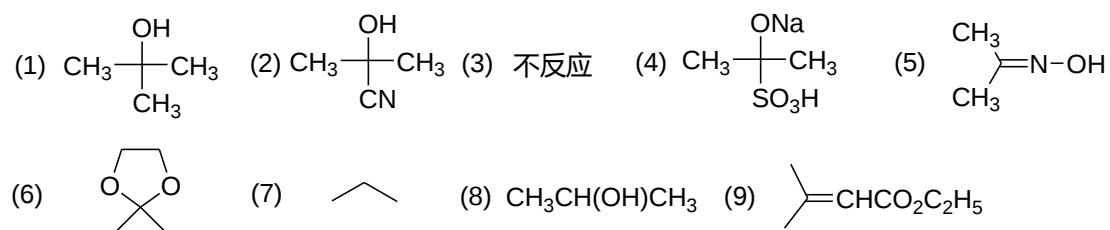


10-4

与苯甲醛反应的主要产物:

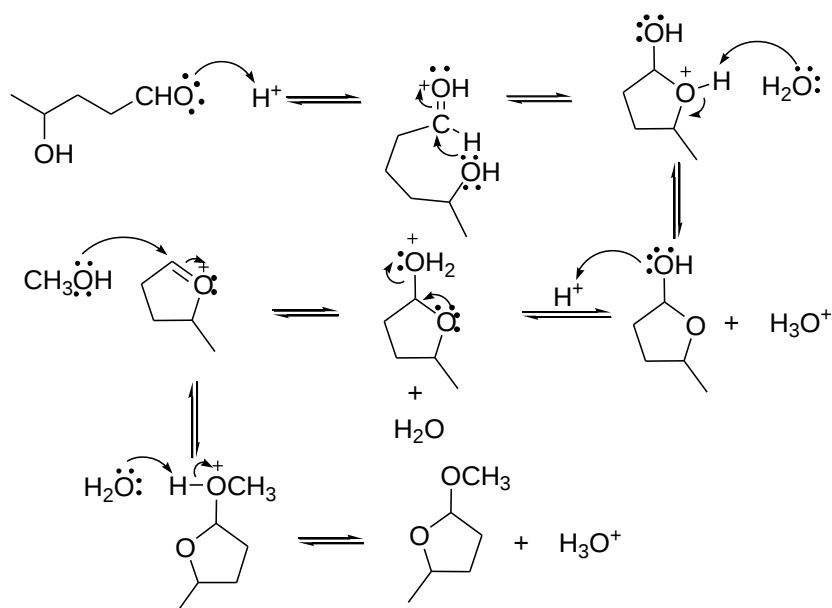


与丙酮反应的主要产物:

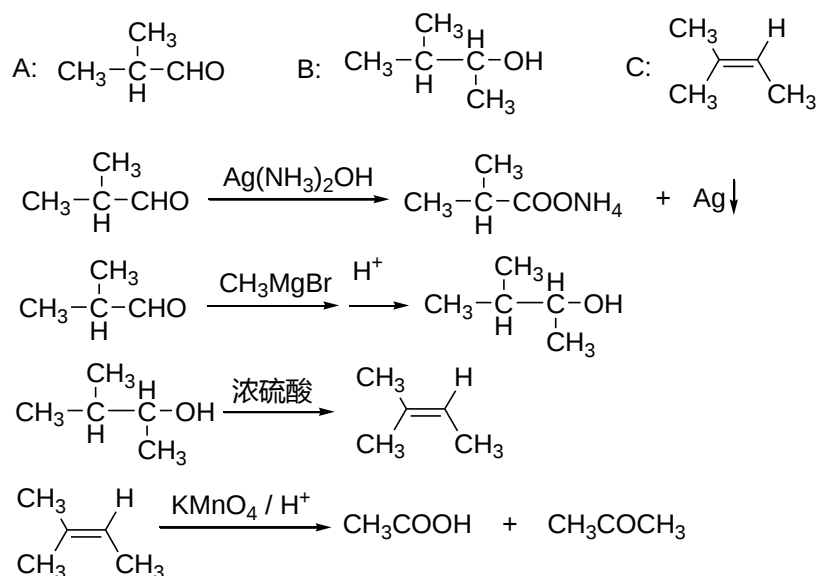


10-5

10-9



10-10



第十一章 参考答案

问题 11-1: (1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$; (2) $n \rightarrow \pi^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; (3) $n \rightarrow \pi^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; (4) $\pi \rightarrow \pi^*$

问题 11-2 A: $n \rightarrow \pi^*$ B: $\pi \rightarrow \pi^*$

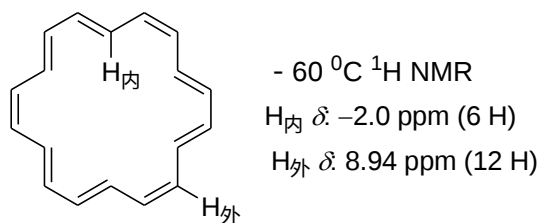
问题 11-3 振动自由度 $3 \times 3 - 6 = 3$; 氨分子在 IR 图谱中有 3 个(基频)吸收峰。

问题11-4 (1) $\text{C}\equiv\text{N}$ (2) $\text{C}=\text{O}$ (3) $\text{C}-\text{H}$

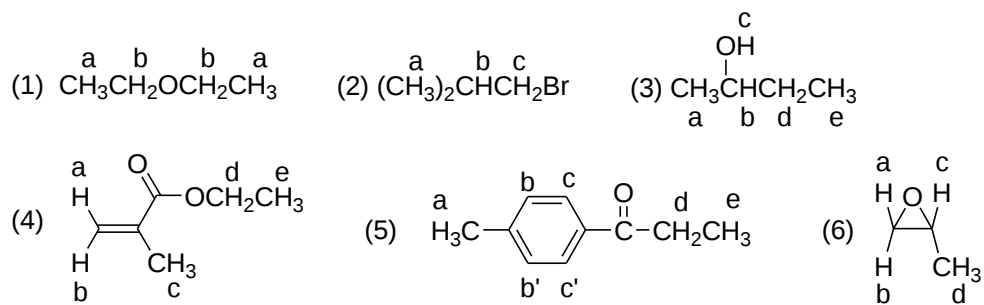
问题 11-5 环己烷

问题 11-6 根据 Hückel 规则, [18]-轮烯具有芳香性。由于环电流所产生的感应磁场方向在环外与外加磁场方向相同, 为去屏蔽区, 而环内则是屏蔽区。环外 12 个质子是强烈去屏蔽,

共振吸收在低场；环外 6 个质子受到强烈屏蔽，共振吸收在高场。



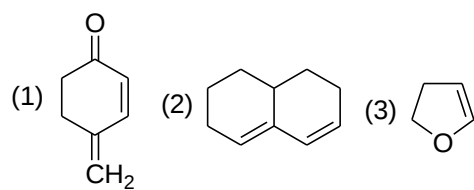
问题 11-7



(5)中，b/b'以及 c/c'分别是化学等价而磁不等价质子。

习题

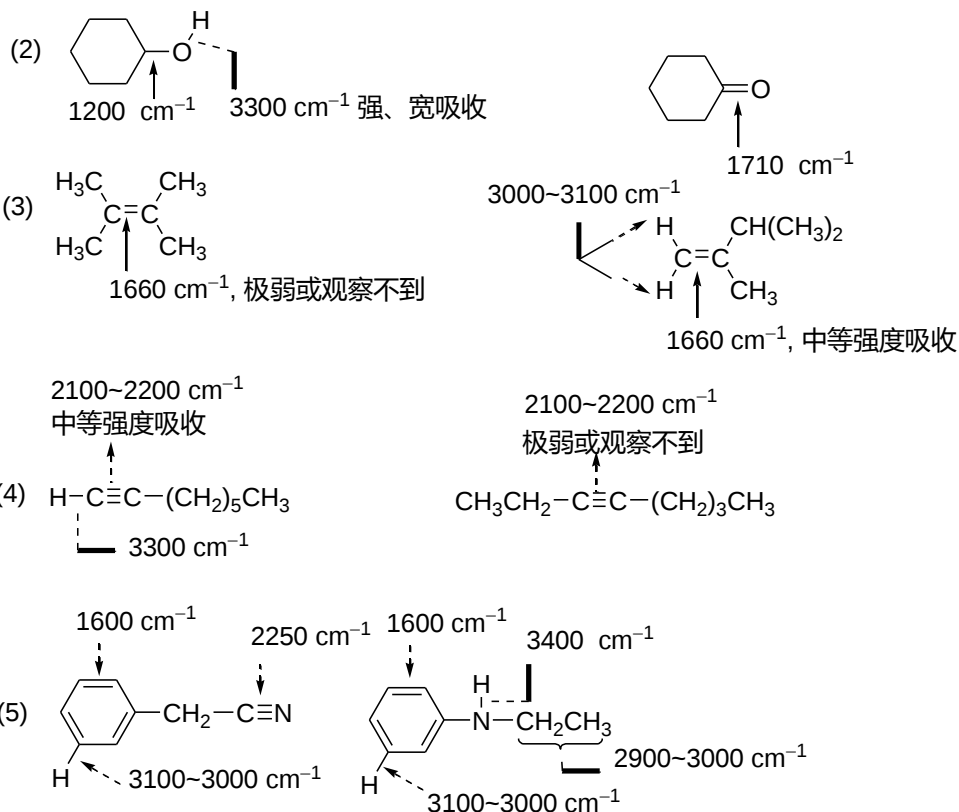
11-1



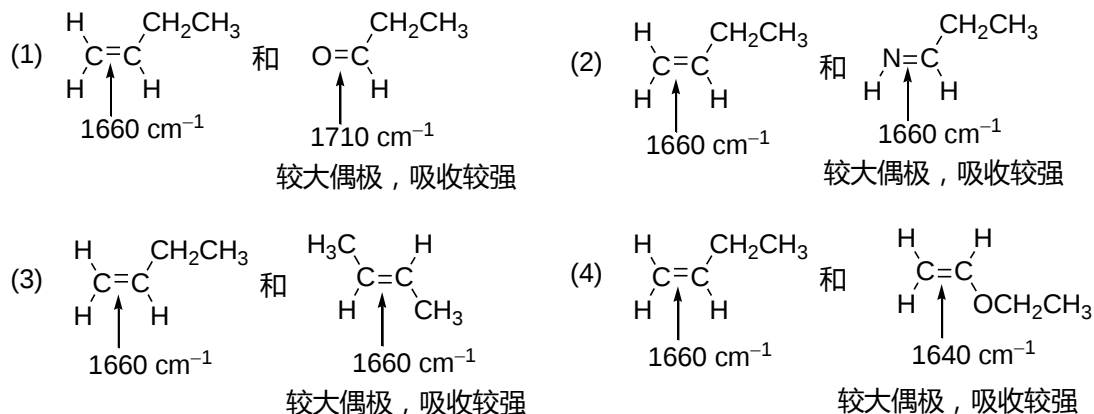
11-2 除(1)外，其余都有。

11-3

(1) 两者在 1710 cm^{-1} 附近均有强的吸收, 但戊醛在 $2700\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 还有两个弱吸收 ($\nu_{\text{CO-H}}$)



11-4



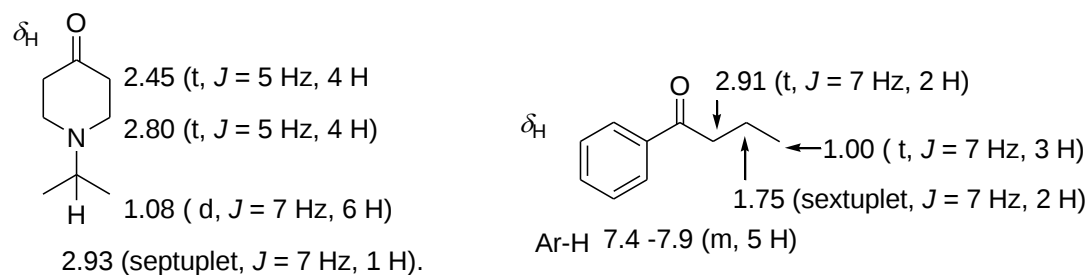
11-5 a: 环己酮; (b) $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{-CH=CH}_2$; (c) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OH}$ (解释略)

11-6 (1) $\delta = \frac{405\text{Hz}}{90.0\text{MHz}} = 4.5\text{ ppm}$; (2) δ 仍然为 4.5 ppm ; 吸收频率低于 $\text{TMS} = 400\text{ MHz} \times (4.5 \times 10^{-6}) = 1800\text{ Hz}$.

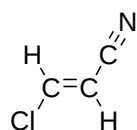
11-7

(1) $\delta_a > \delta_b > \delta_c$; s (2) $\delta_c > \delta_b > \delta_a$; 五重峰 (3) $\delta_a > \delta_b > \delta_c > \delta_d$; d
 (4) δ_a 2~5 ppm, $\delta_c > \delta_b$; s (5) $\delta_a > \delta_c > \delta_b$; t (6) $\delta_b > \delta_c > \delta_a$; 七重峰

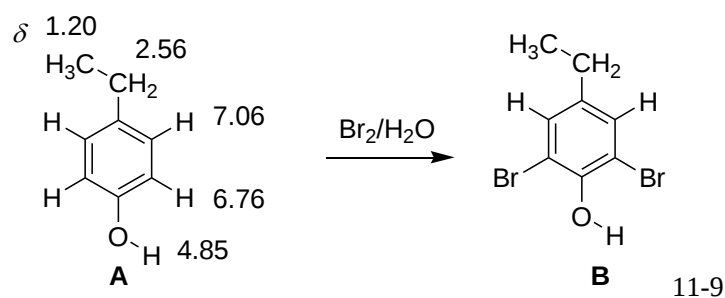
11-8



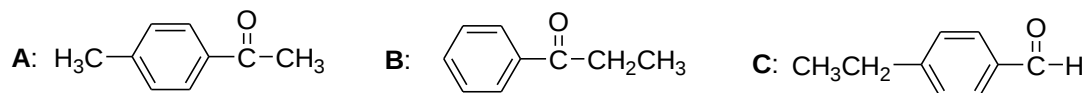
11-9



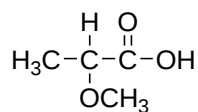
11-10



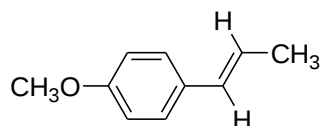
11-11



11-121



11-13 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$, $\Omega = 5$, 化合物可能含有苯基, 同时可能有 $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}=\text{O}$ 双键; ^1H NMR 谱由低场至高场积分简比为 4:2:3:3, 其数字之和与分子式中氢原子总数一致, 故积分比等于质子数目之比。 δ 6.5~7.5 的多重峰对称性强, 可知含有 $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$ (对位二取代) 结构; 其中 2 H 的 $\delta < 7$ ppm, 表明苯环与供电子基($-\text{OR}$)相连。 δ 3.73 ppm (s, 3H)可归属于 CH_3O ; δ 1.82 (d, 3H)为 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{}$; δ 5.5~6.5 (m, 2 H)为双取代烯氢($\text{C}=\text{CH}_2$ 或 $\text{HC}=\text{CH}$)的四重峰, 其中一个氢又与 CH_3 有邻位偶合, 故可排除 $=\text{CH}_2$ 基团的存在, 化合物应存在 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 片断, 且为反式结构(大的 J 值)。综合上述信息, 推断该化合物结构为:



第十二章 参考答案

思考题 12-1

- (1) 4-苯基 2-氯丁酸 (2) 2-甲基丁酸 (3) 2-乙基戊酸 (4) 3-环戊基丙酸 (5)
(2R, 3R) -2-甲基-3-溴-丁二酸

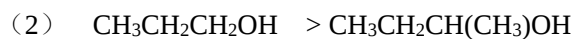
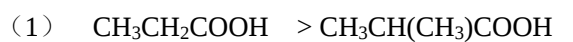
思考题 12-2

将丙酸和正己烷的混合物与碳酸钠反应，由于丙酸可以与碳酸钠反应生成丙酸钠，该组分会在无机相，而正己烷不能与碳酸钠反应，留在有机相，因此可通过分液进行分离，无机相的丙酸钠用酸处理后可回到原来的丙酸，再通过分液操作可得到纯的丙酸。

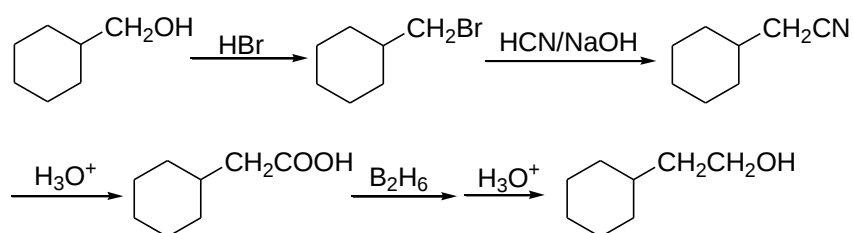
思考题 12-3

由于羧基的吸电子效应，首先离解的羧基酸性增强，第一个羧基离解后形成羧酸负离子，其电子效应与羧基相反，是推电子的，使得第二个羧基难于离解，酸性减弱。

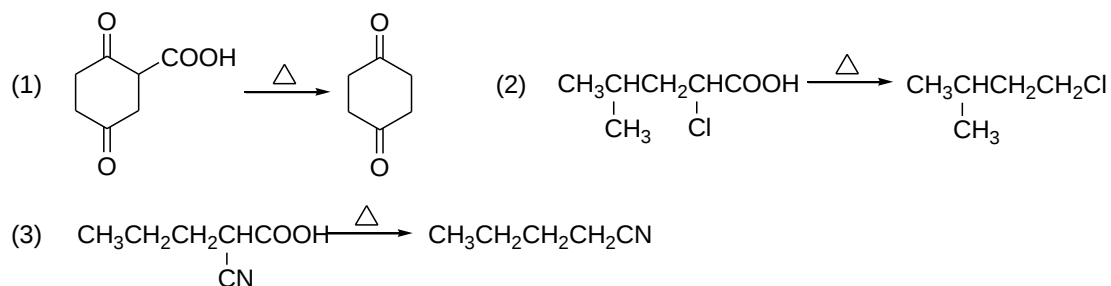
思考题 12-4



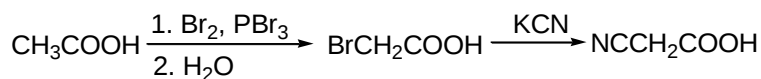
思考题 12-5



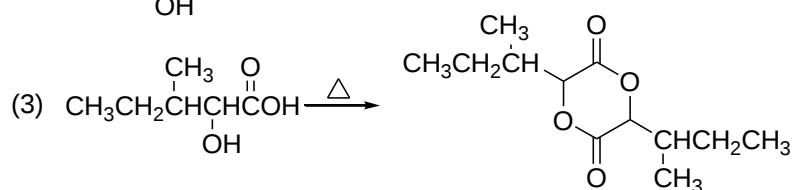
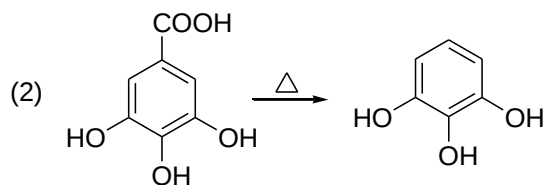
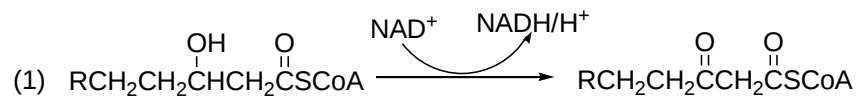
思考题 12-6



思考题 12-7



思考题 12-8



思考题 12-9

(5) > (3) > (4) > (2) > (1)

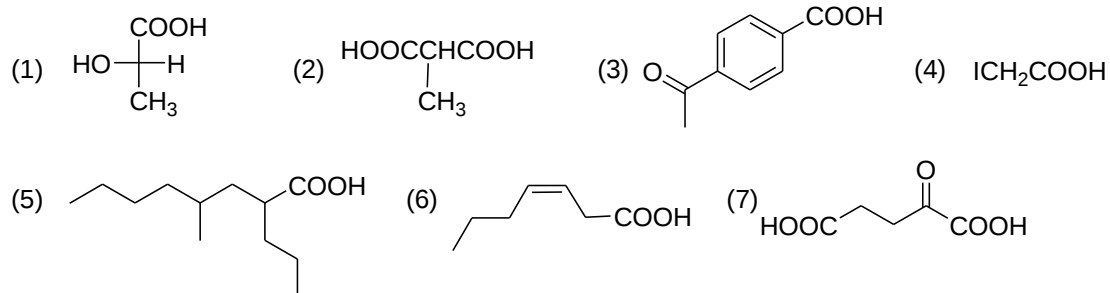
习题

12-1

(1) 2R,3R-2,3-二羟基-1, 4-丁二酸 (2) 5-甲基-4-庚烯酸 (3) 2-乙基-4-戊酮酸

(4) 1S,2R-1,2-二羧基环己烷 (5) 3,4-二羟基苯甲酸 (6) 2,2-二甲基丁酸

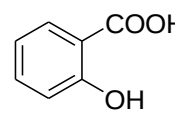
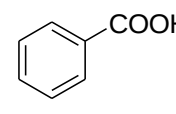
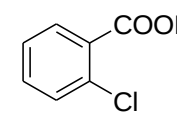
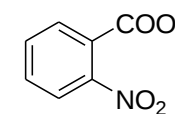
12-2 根据化合物的名称写出相应的结构。



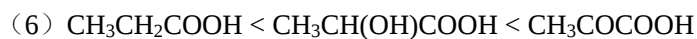
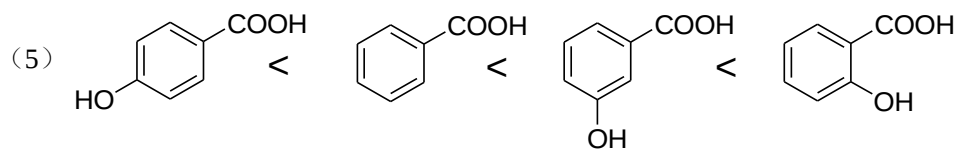
12-3

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} < \text{H}_2\text{O} < \text{CH}_3\text{COOH}$

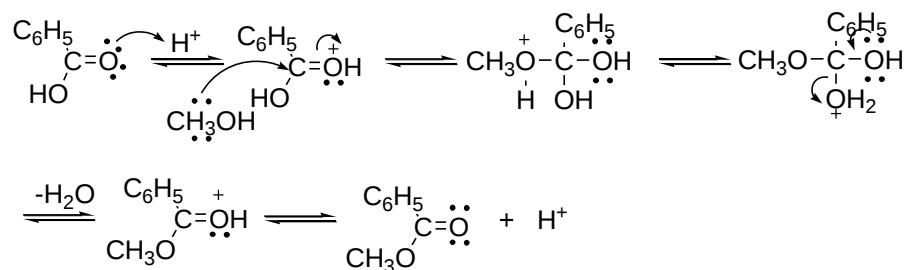
(2) $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{BrCH}_2\text{COOH} < \text{FCH}_2\text{COOH}$

(3)  <  <  < 

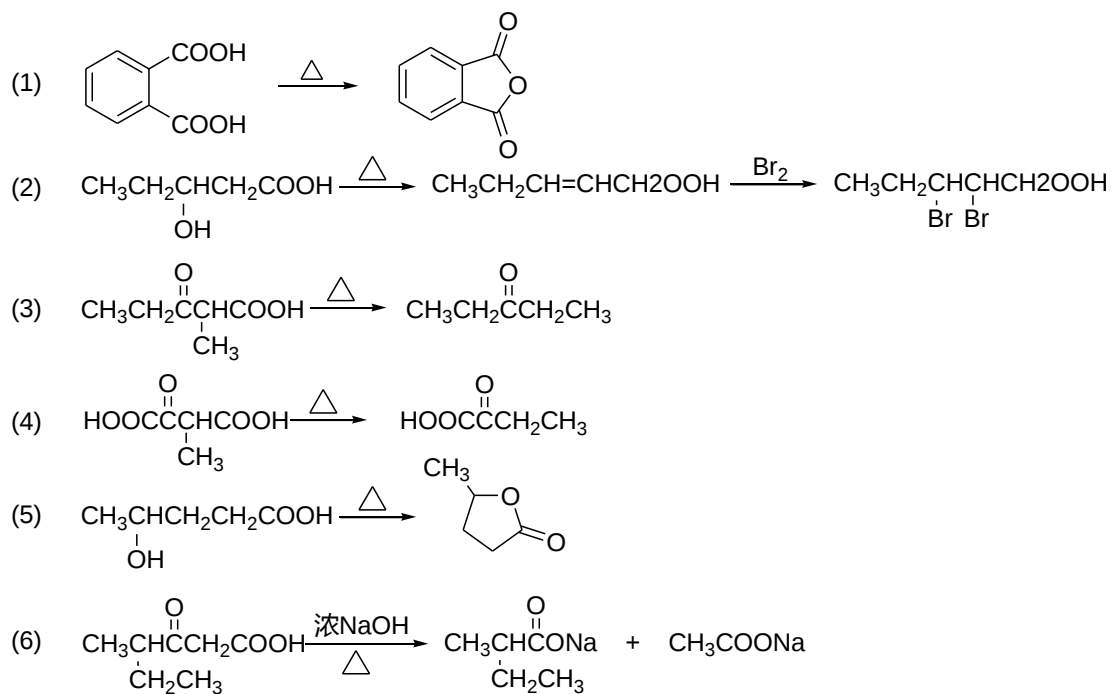
(4) 乙酸 < 甲酸 < 草酸



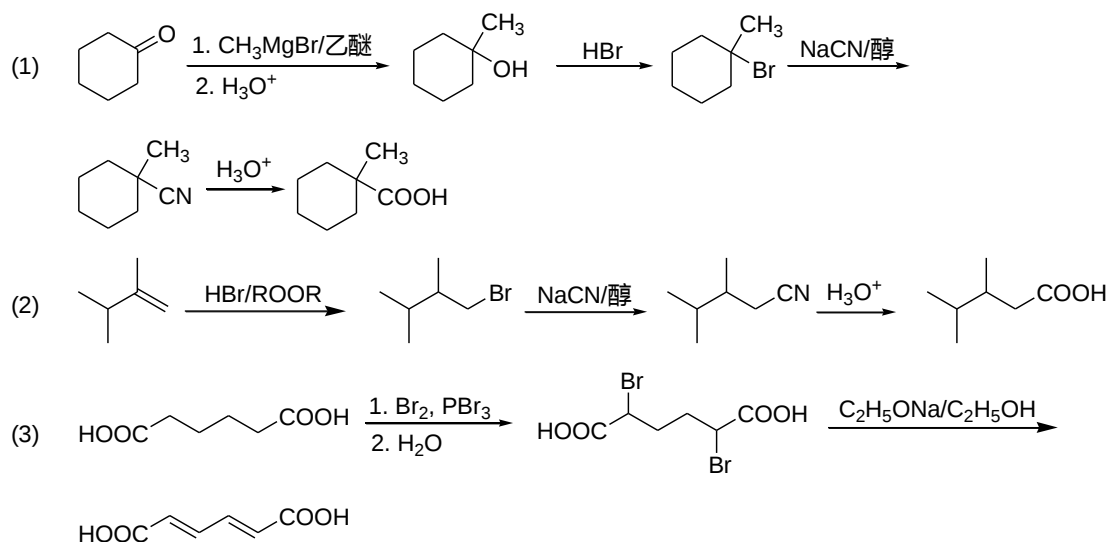
12-4



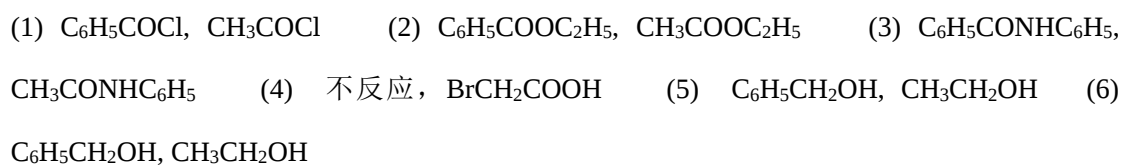
12-5



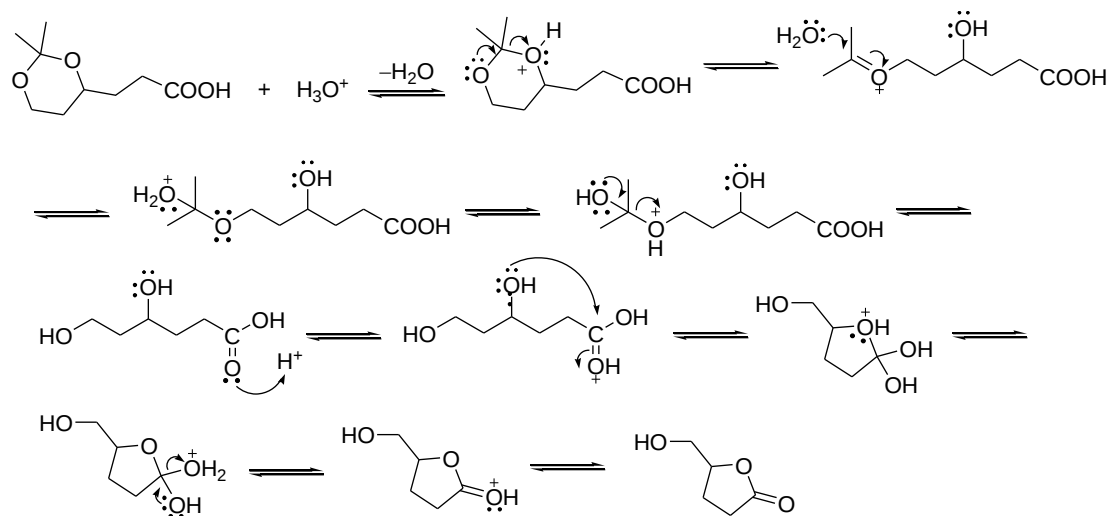
12-6



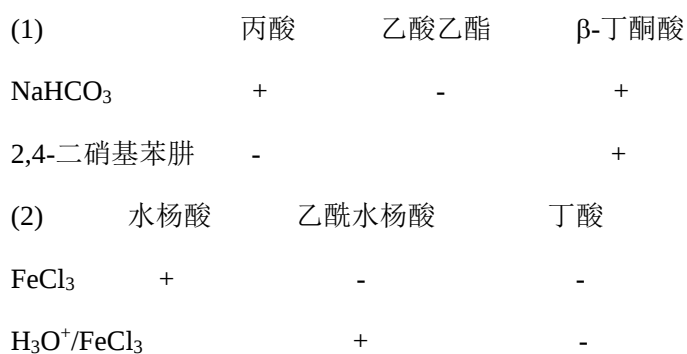
12-7



12-8



12-9

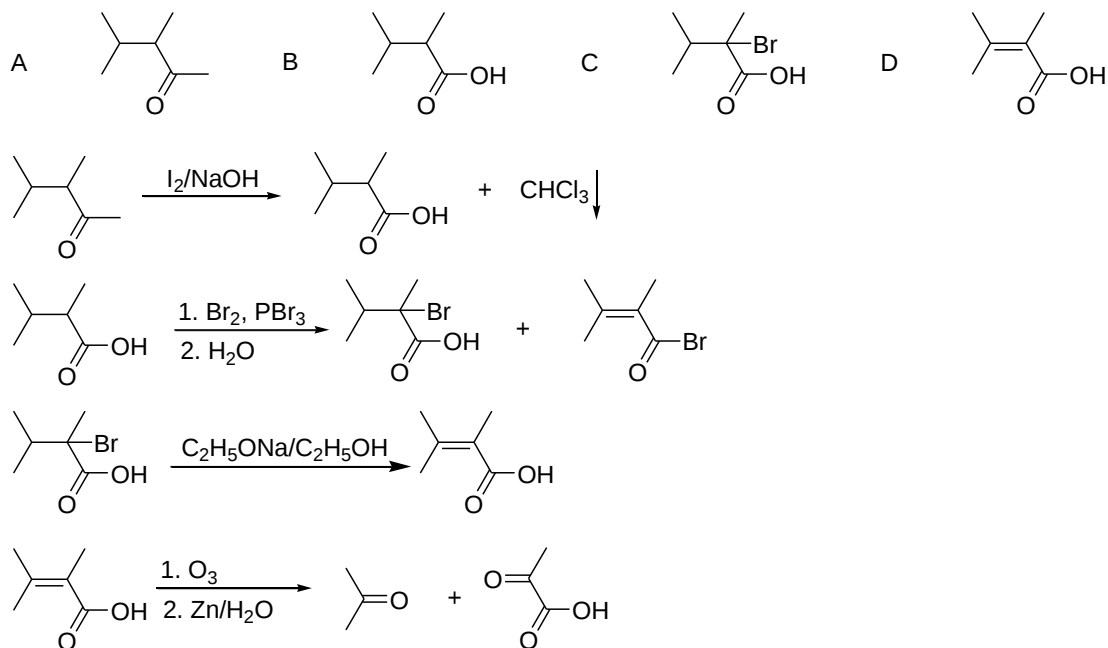


12-10

(1) CH_3COOH 在 10-12 处显示一个单峰、 CH_3CHO 在 9.4-10.4 显示一个单峰， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 则没有。

(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ 在 4.9-5.9 的范围内会有双键氢的峰，而  没有。

12-11



第十三章 参考答案

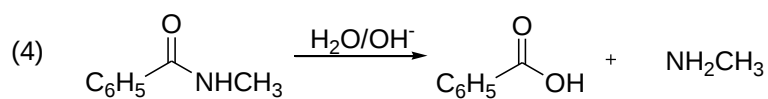
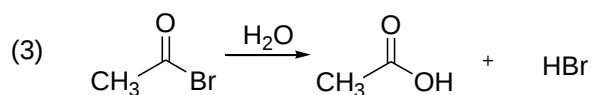
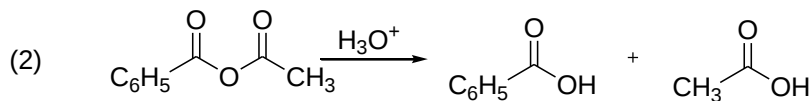
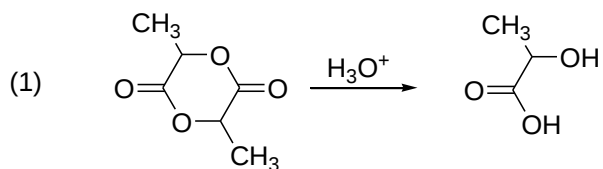
思考题 13-1

- (1) 乙酸乙酯 (2) β -溴代丁酰胺 (3) *N,N*-二甲基甲酰胺 (4) 间氯甲酰溴
(5) 苯甲酸酐

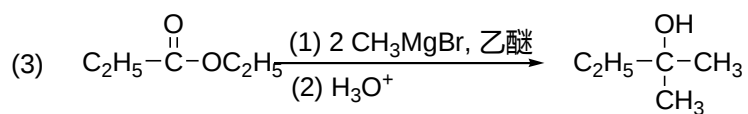
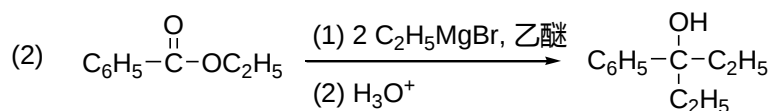
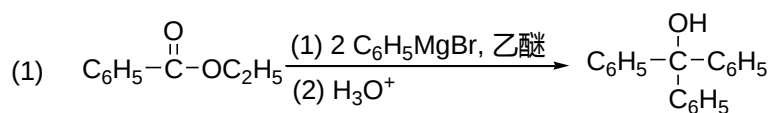
思考题 13-2

酯水解的产物为酸和醇。在皂化反应中，水解产物酸会和介质中的碱反应生成盐和水，该步反应为不可逆的。因此，虽然酯水解是可逆的，但皂化反应是不可逆的。

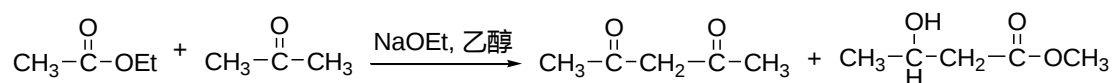
思考题 13-3



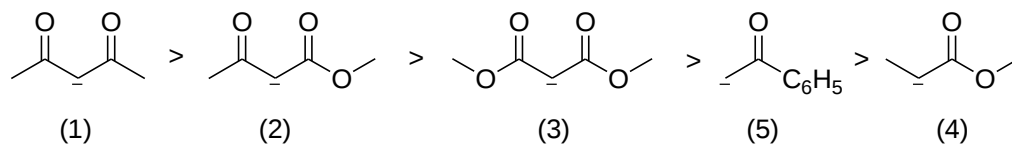
思考题 13-4



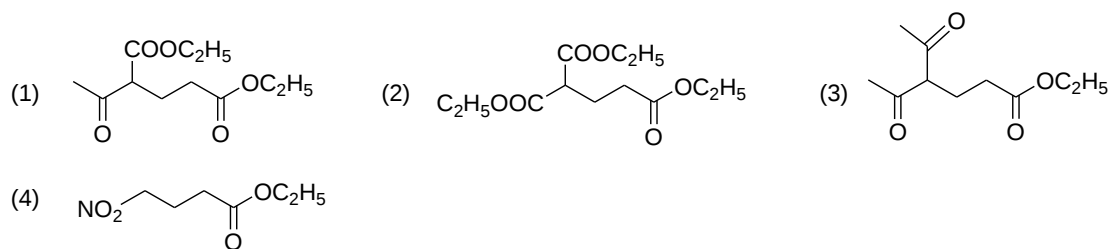
13-5 反应式如下，第一种产物是丙酮分子提供 α -氢，第二种是乙酸乙酯提供 α -氢。



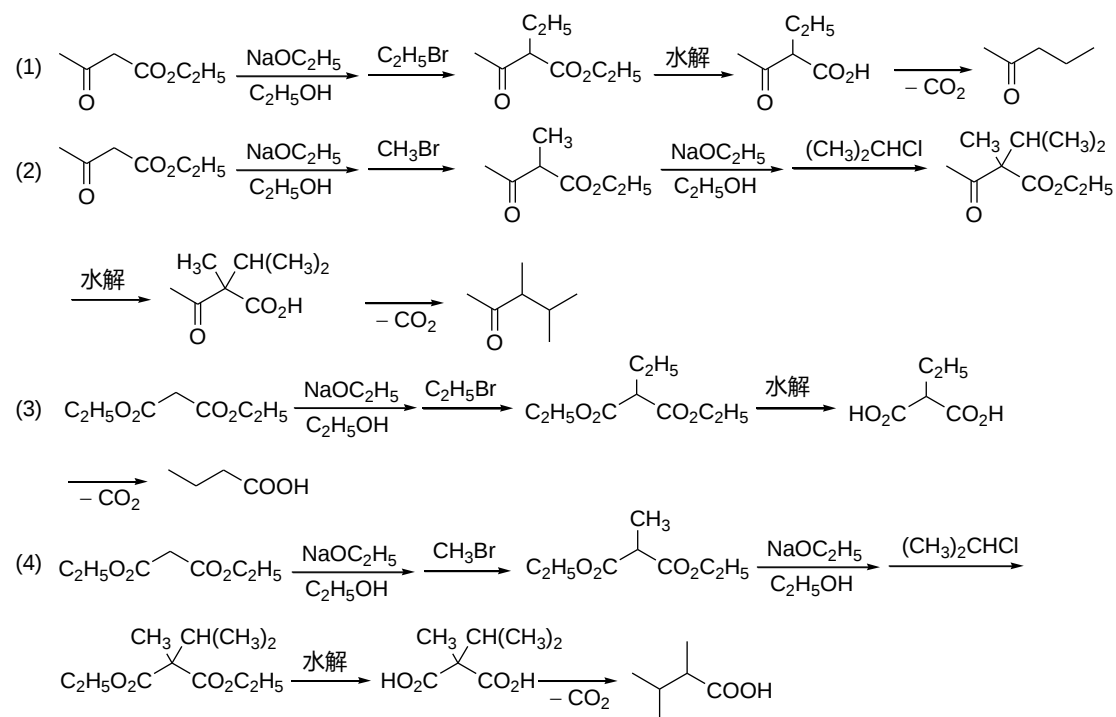
13-6



13-7



13-8

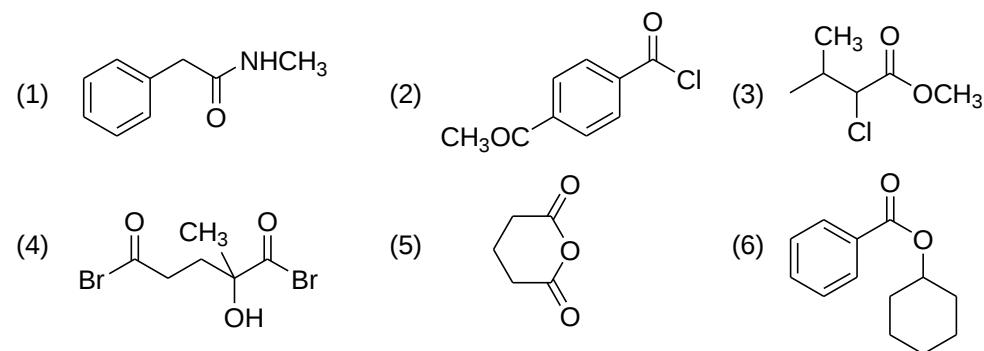


习题

13-1

- (1) N-甲基对溴苯甲酰胺 (2) 2-丁烯酸甲酯 (3) 3-甲基丁酰氯 (4) γ -甲基- δ -戊内酯
(5) 顺丁烯二酸酐 (6) 丙二酰氯

13-2

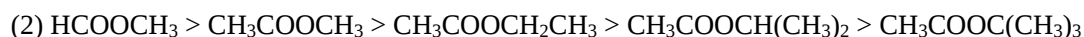


13-3

- (1) $\text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{H} > \text{CH}_3 > \text{OH} > \text{NH}_2$

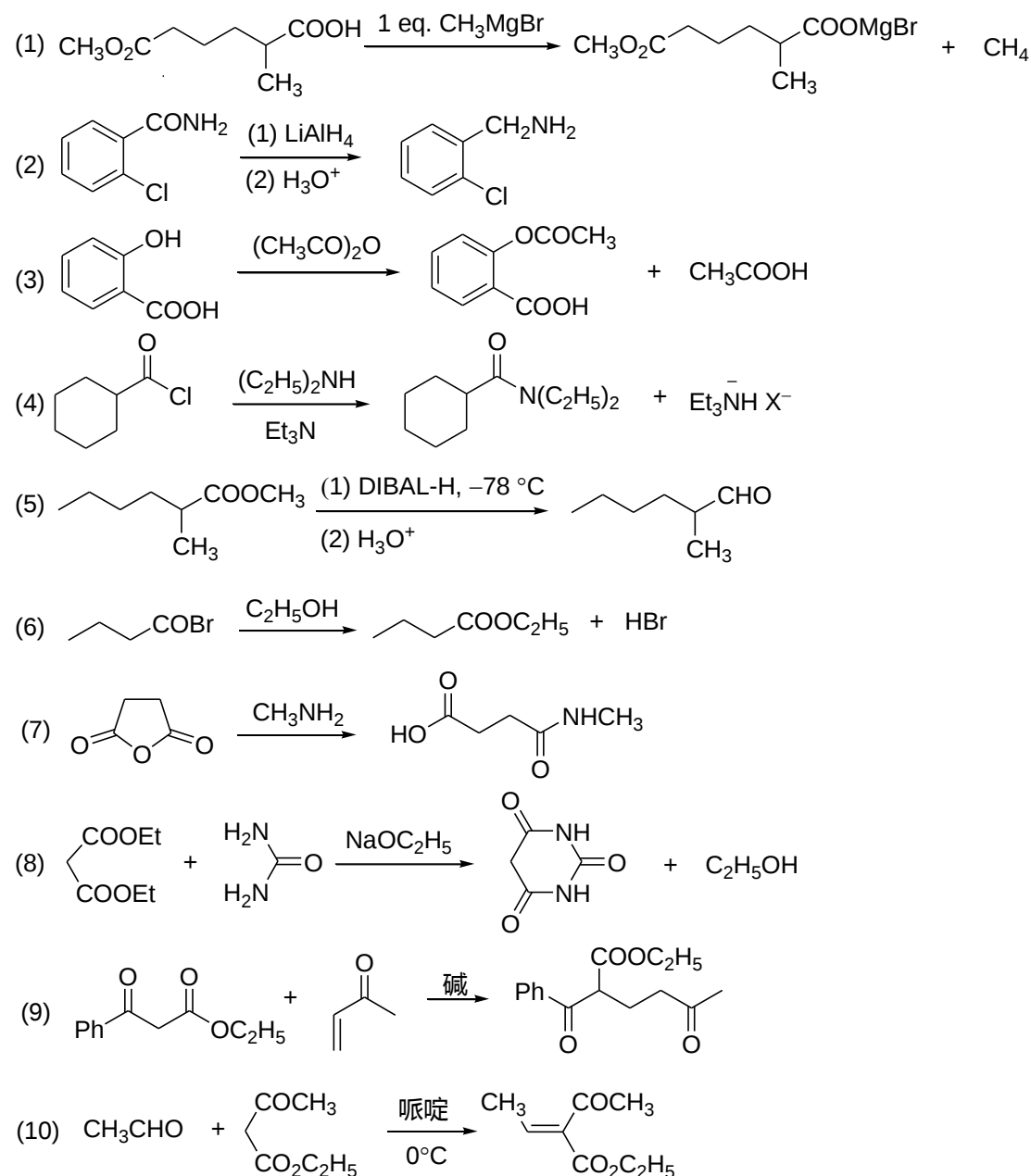
苯环上的吸电子取代基硝基和 Cl 使得苯环对羰基的吸电子性增加，羰基的极性增加，羰基的电正性就越强，进行亲核加成反应更有利，因此两者进行亲核取代反应的速率比苯甲酸乙酯快。而硝基的吸电子能力比 Cl 强，因此对硝基苯甲酸乙酯进行亲和取代反应的速率比

氯苯甲酸乙酯快。同理， CH_3 、 OH 和 NH_2 表现为推电子的性质，而推电子能力的顺序为 $\text{CH}_3 < \text{OH} < \text{NH}_2$ ，因此进行亲核取代反应的速率与此相反，且都小于苯甲酸乙酯。

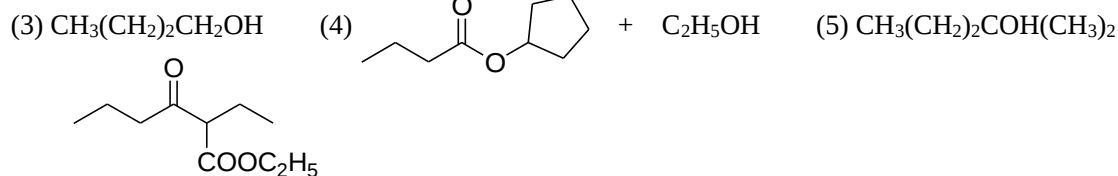
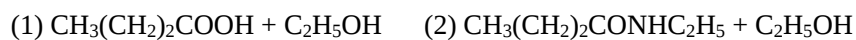


当羧酸衍生物中烃基的位阻越大，四面体中间体就越拥挤并且不稳定，不容易生成，进行亲核加成的速率越慢，亲核取代反应的速率就越慢。

13-4



13-5

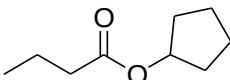


(6)

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

13-6

(1) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + \text{HCl}$ (2) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CONHC}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$

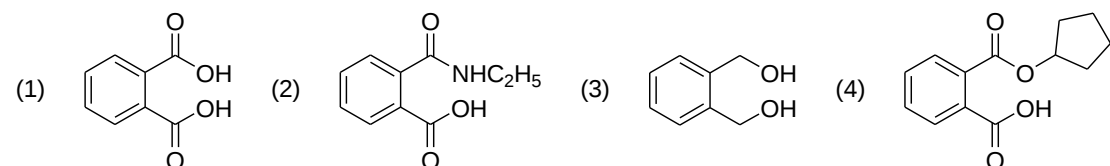
(3) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (4)  HCl (5) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$

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

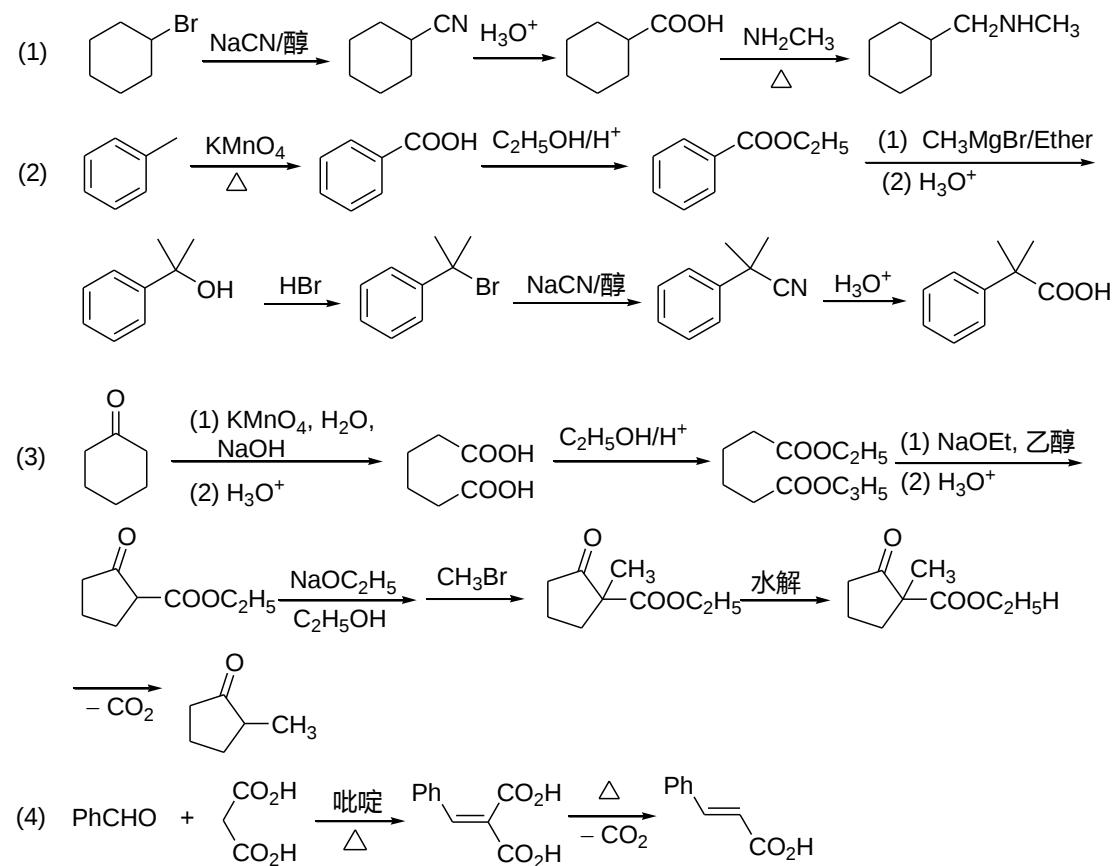
(1) H_3O^+ (2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (3) LiAlH_4 , 然后 H_3O^+ (4) 环戊醇

(5) CH_3MgBr , 然后 H_3O^+ (6) 乙醇钠/乙醇, 然后 H_3O^+ (7) DIBAL, 然后 H_3O^+

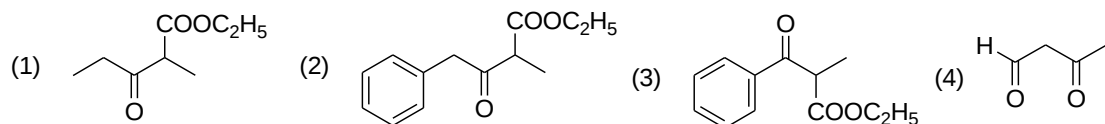
13-7



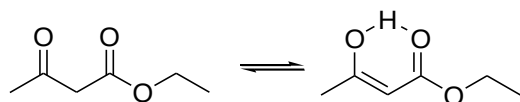
13-8



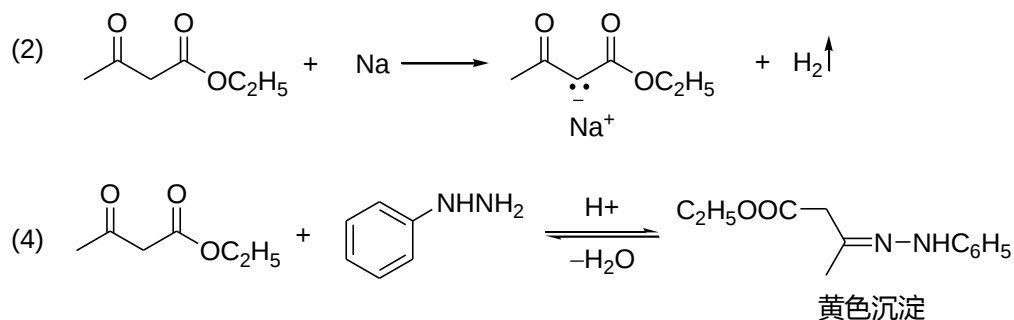
13-9



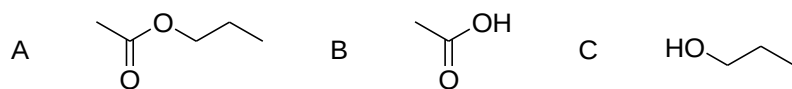
13-10 用反应式解释为什么乙酰乙酸乙酯会发生如下反应：



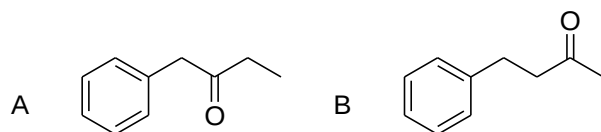
乙酰乙酸乙酯是酮式和烯醇式平衡的混合物，在室温时含 92.3% 的酮式和 7.7% 的烯醇式，因此它既有酮的典型性质，又有烯醇的反应特征。烯醇式乙酰乙酸乙酯可以使 FeCl_3 水溶液呈紫色；而烯醇式中的双键可以使 $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ 褪色



13-11



13-12 化合物 A 和 B 的分子式均为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ 。其 IR 以及 ^1H NMR 谱图分别如下。请写出化合物 A 和 B 的结构，并对化合物 A 的 ^1H NMR 谱数据进行归属。



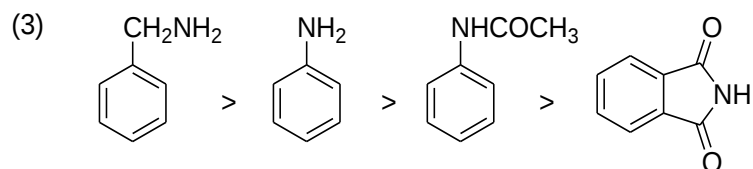
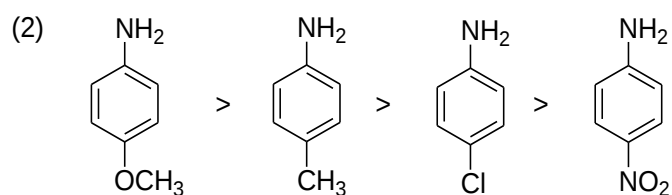
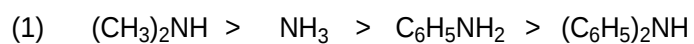
^1H NMR δ 7.48-7.06 (m, 5H, C_6H_5), 3.67 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.45 (q, 2H, CH_2CH_3), 1.02 (t, 3H, CH_2CH_3).

第十四章 参考答案

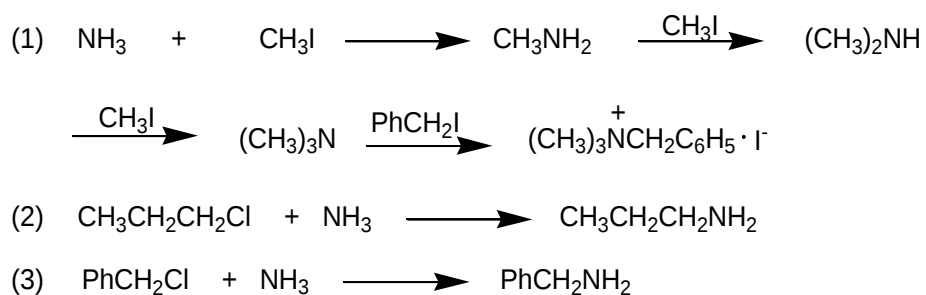
思考题：14-1

- (1) 异丙胺 (2) 乙基异丙胺 (3) 三甲基乙烯基溴化铵 (4) N-甲基-N-乙基苯胺
(5) β -萘胺 (6) N, N-二甲基对氯苯胺

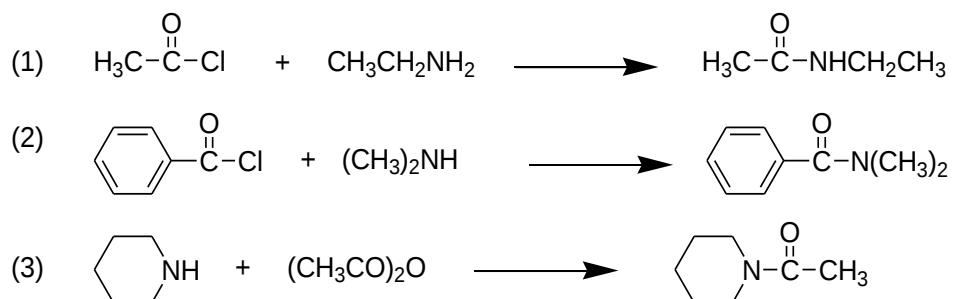
思考题 14-2



思考题 14-3



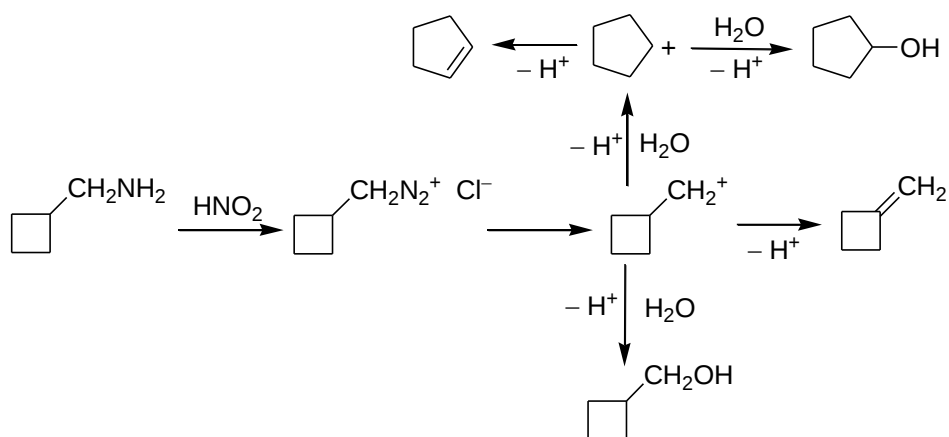
思考题 14-4。



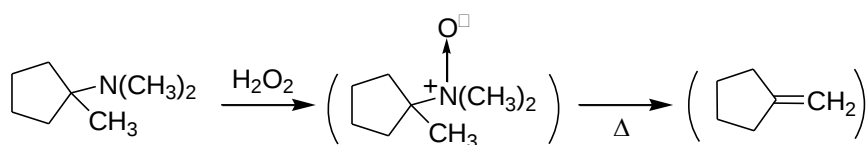
思考题 14-5

答案：参见 Hinsberg 反应。

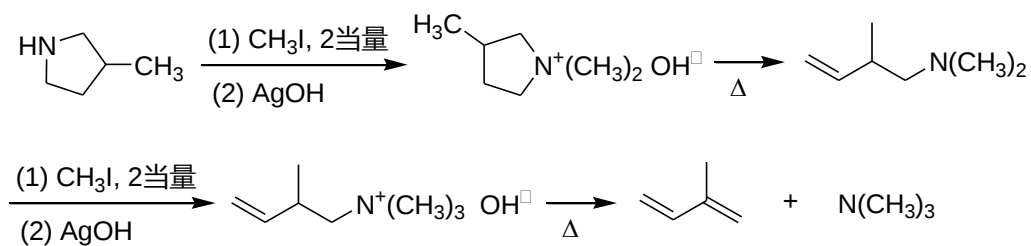
思考题 14-6



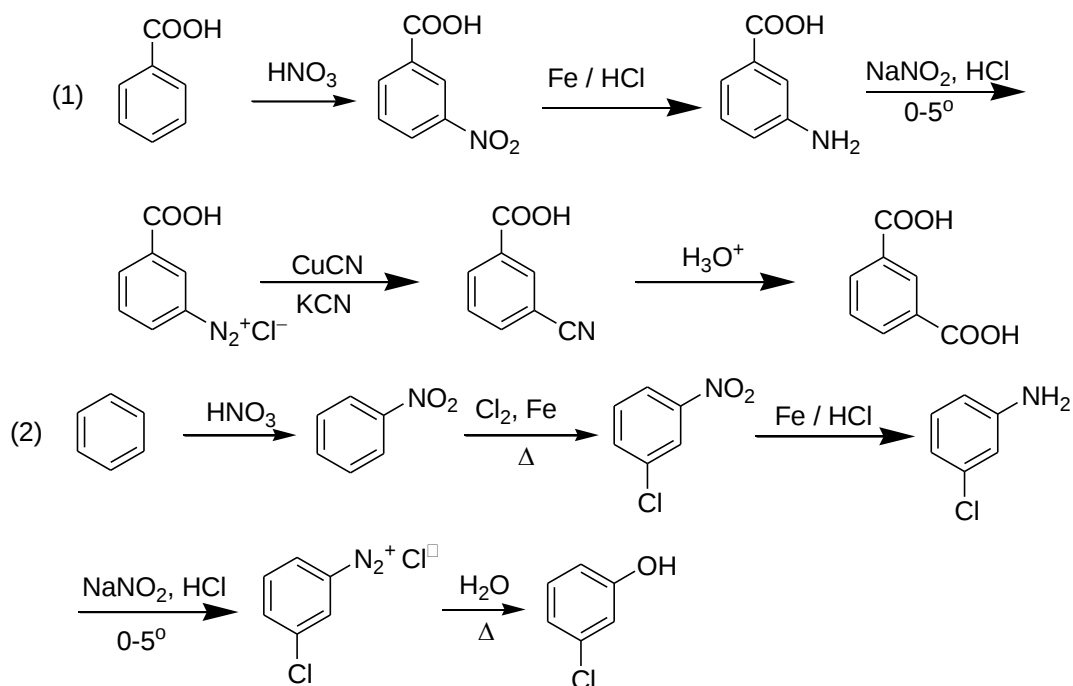
思考题 14-7 填空。



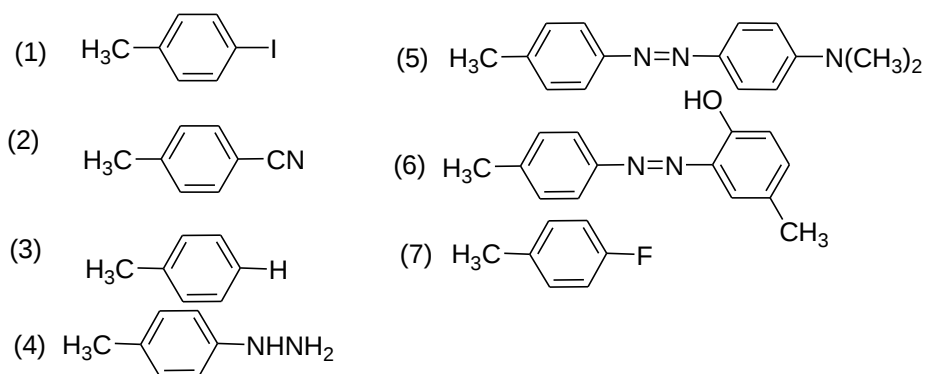
思考题 14-8



思考题 14-9



思考题 14-10



习题

14-1.

- | | | |
|--|--------|-----------|
| (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ | 正丁胺 | 1° |
| (2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 异丁胺 | 1° |
| (3) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 叔丁胺 | 1° |
| (4) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ | 二乙胺 | 2° |
| (5) $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 甲丙胺 | 2° |
| (6) $\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ | 甲基异丙胺 | 2° |
| (7) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ | 二甲基乙基胺 | 3° |

14-2.

- (1) 三丙胺 (2) 2-甲基-5-氨基己烷 (3) 间氯苯胺 (4) 2-甲基-4-氨基苯甲酸
 (5) 3-甲基-4-羟基偶氮苯 (6) 二甲基十二烷基苄基溴化铵 (7) 1,7-庚二胺
 (8) *N*-亚硝基二乙基胺

14-3. 试解析下列诸现象。

- (1) 丁胺与丁醇虽然都可以形成分子间氢键，但氮原子形成氢键的能力比氧原子小。
 (2) 因为在 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$ 分子中，与羰基碳直接相连的氨基中氮原子孤对电子与

羰基形成 $p-\pi$ 共轭，降低了它的亲核能力。

- (3) 因为 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 中氮原子可与水中氢原子形成氢键。 $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H}$

14-4.

(2) 与 (4) 存在对映异构体。

14-5. (3) > (1) > (4) > (2) > (5)

因为季铵碱是强碱，碱性与苛性碱相当。酰胺由于存在 p- π 共轭，碱性减弱，近乎中性。

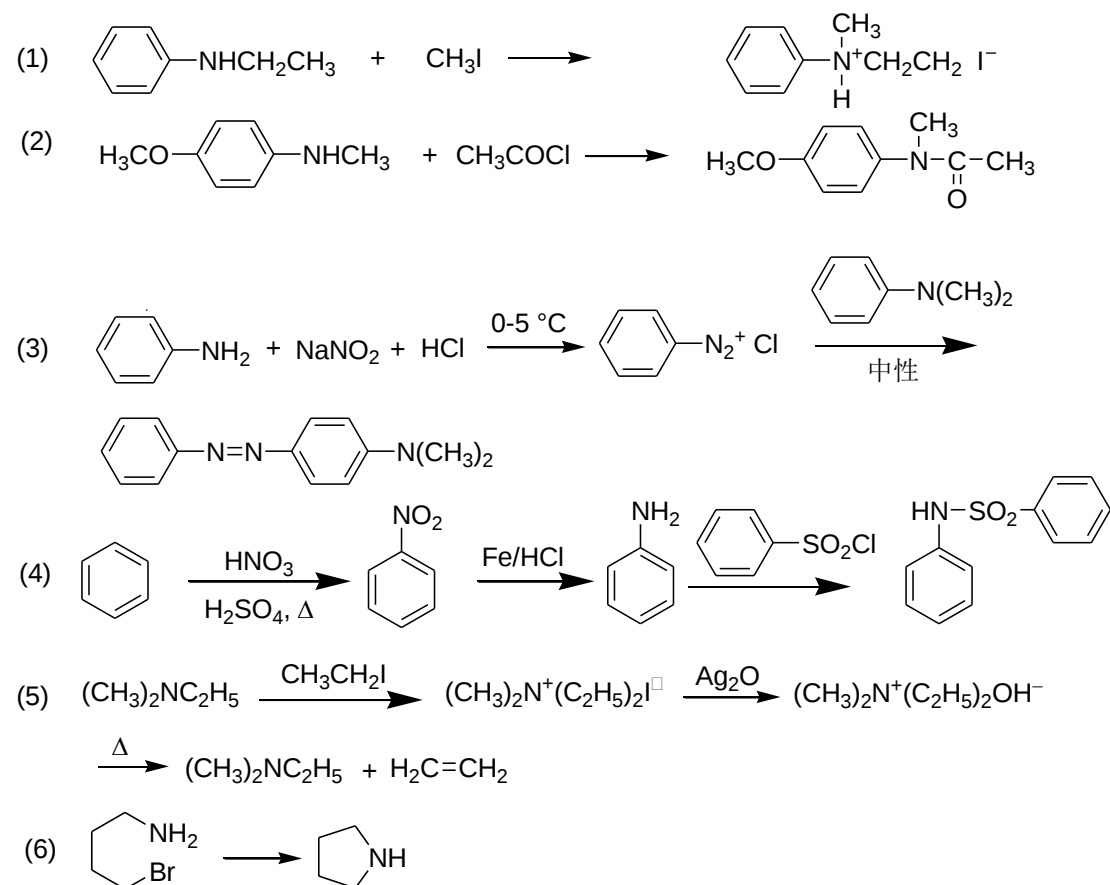
14-6.

(1)、(2)、(3)、(4) 可作为亲核试剂。

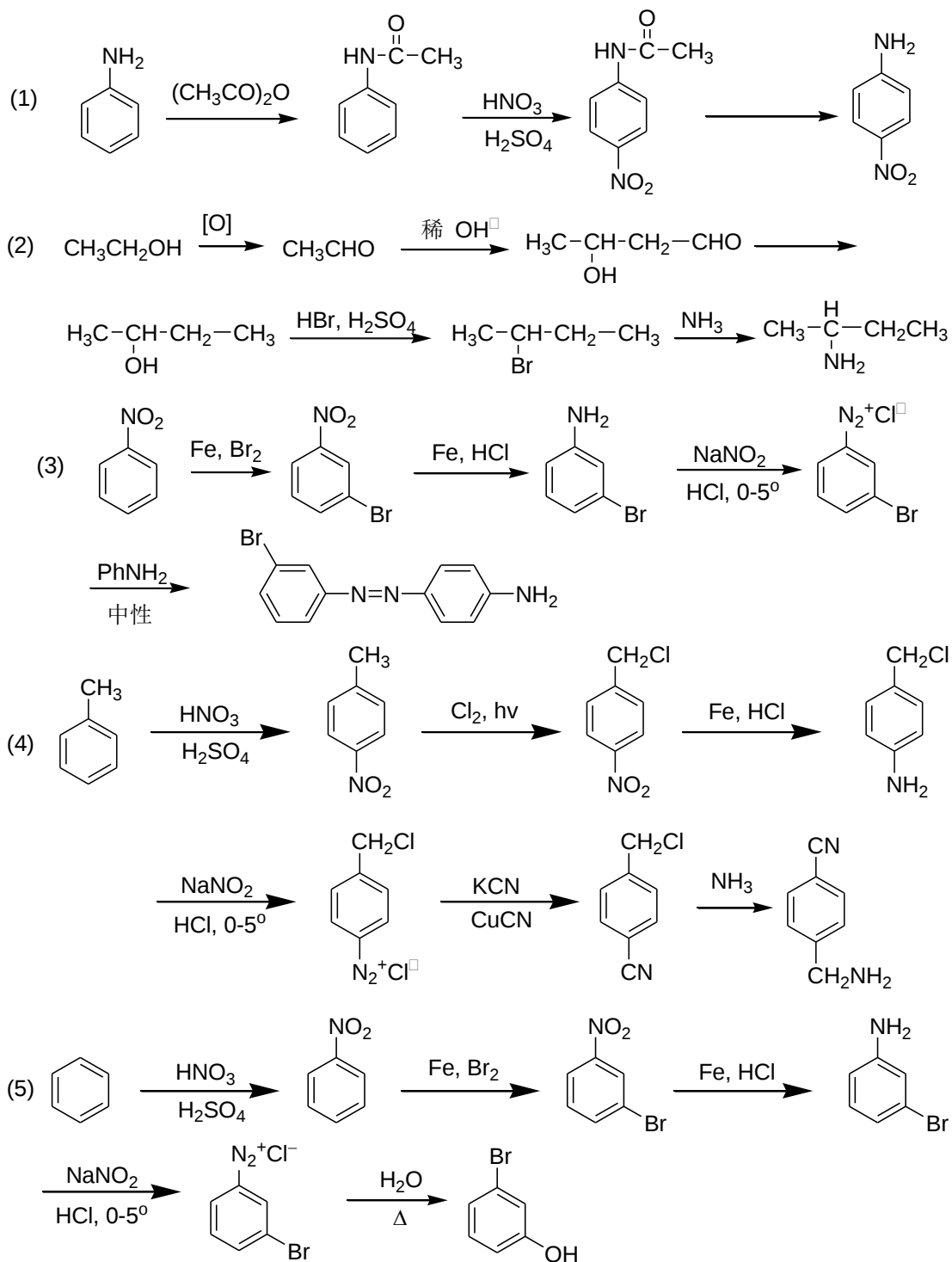
14-7.

(1)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$
p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	+ (↓)	+ (↓)	-
NaOH	+	-	
(2)	苯胺	环己胺	苯酚
Br_2	↓	-	↓
NaOH	-	-	+

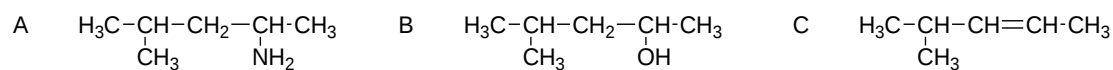
14-8.

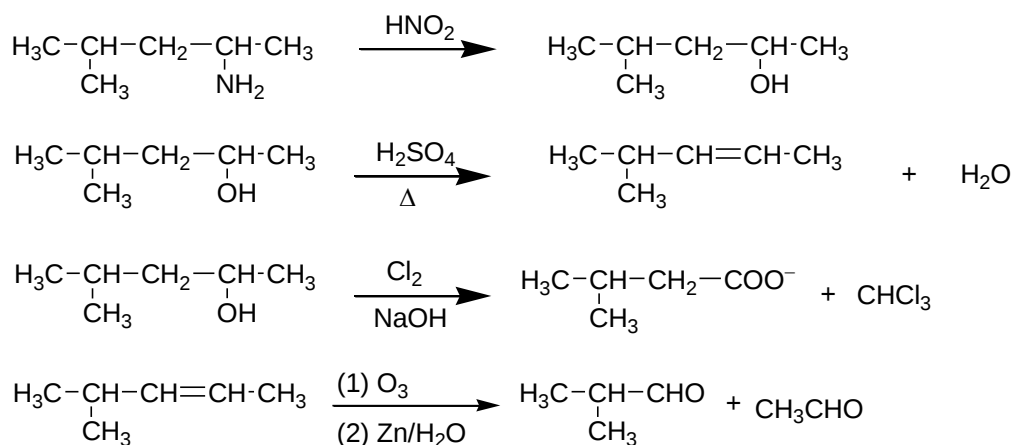


14-9

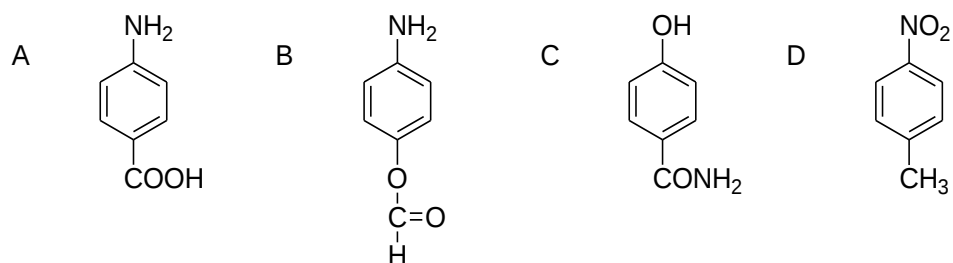


14-10

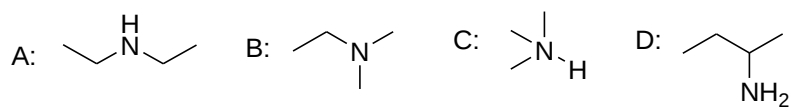




14-11



14-12

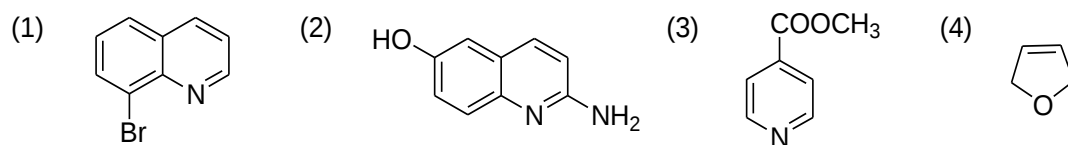


第十五章 参考答案：

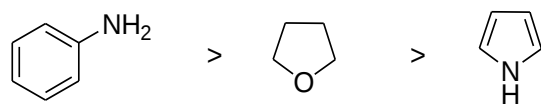
思考题 15-1

- (1) 2-硝基-4-溴呋喃 (2) 4-甲基噻唑 (3) γ -溴代吡啶 (4) 1-甲基-7-氯异喹啉
 (5) 4-甲基-2-氨基嘧啶

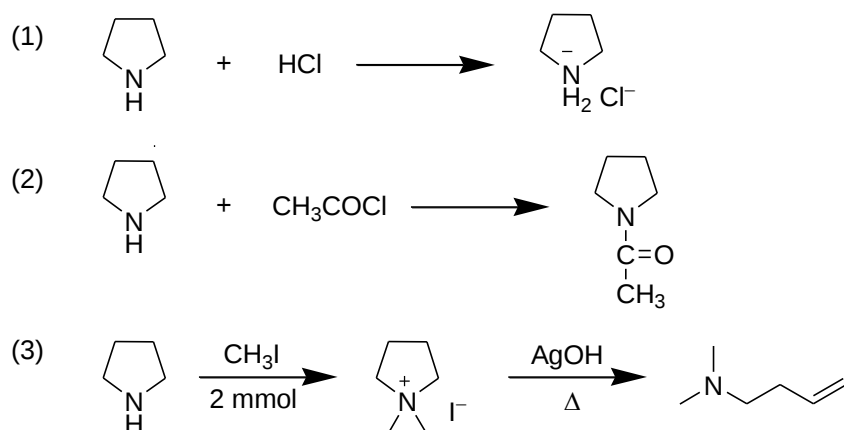
思考题 15-2



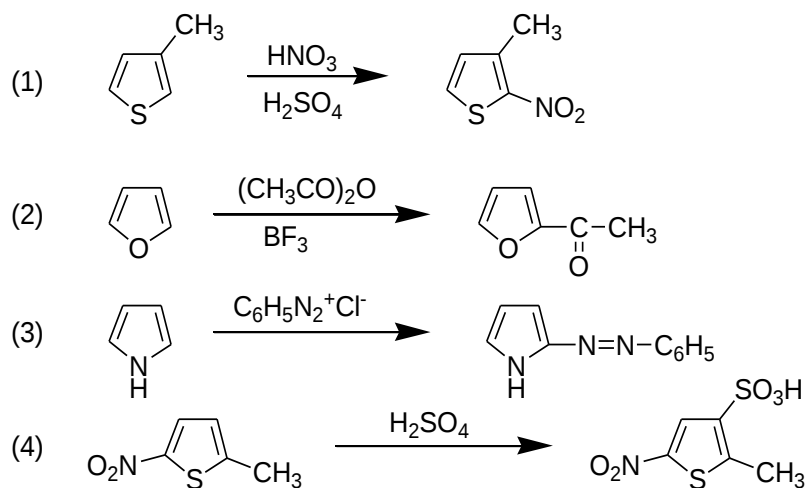
思考题 15-3



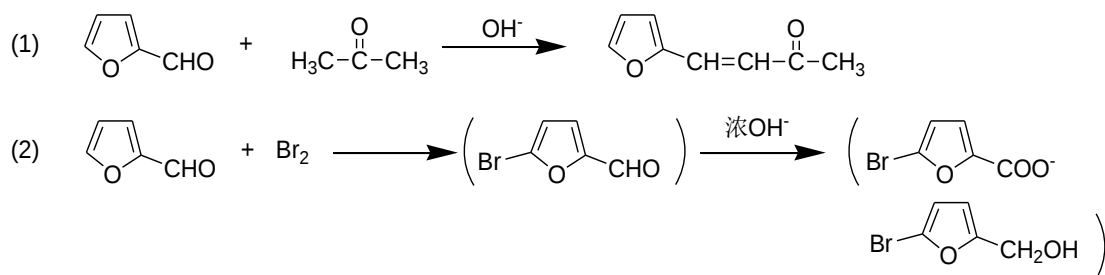
思考题 15-4



思考题 15-5



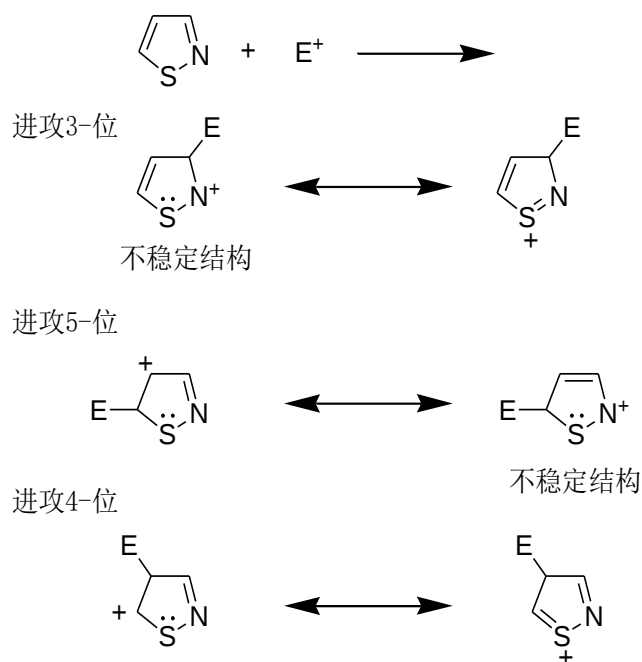
思考题 15-6



习题 15-7

答案：因为咪唑环上有两个电负性比较大的氮原子环上电子云密度比吡咯小，所以稳定性增加，同时也正是由于这一原因，所以亲电反应活性没有吡咯强。

思考题 15-8



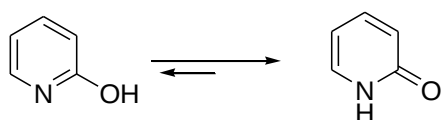
进攻 3 位和 5 位所得到中间体都有一个不稳定结构，而进攻 4 位无此不稳定共振结构。

思考题 15-9

因为吡啶环上有氮原子，而氮原子上有孤对电子可与 FeBr_3 络合，而后氮原子带有正电荷，使环更钝化，不易发生亲电取代反应。

思考题 15-10

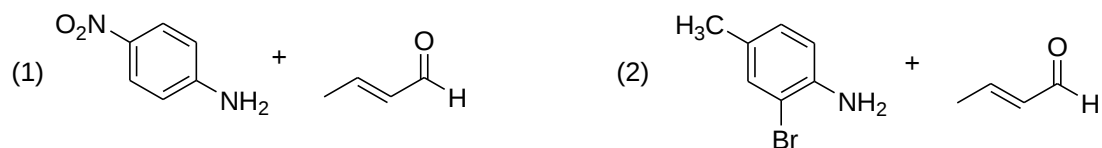
2-吡啶酮，与 2-羟基吡啶互为互变异构体。



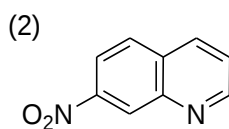
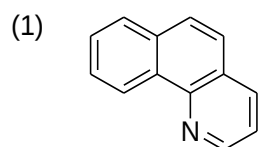
思考题 15-11

因为邻溴吡啶亲核反应的离去基团 Br^- 碱性比吡啶亲核反应的离去基团 H^- 弱，碱性越强越不容易离去。所以邻溴吡啶的亲核反应比吡啶的快。

思考题 15-12



思考题 15-13

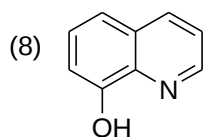
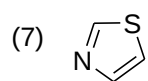


习题

15-1

(1) 2-甲基-5 硝基噻吩 (2) 4-甲氧基噁唑 (3) 5-溴呋喃甲醛 (4) 6-羟基-3-吡啶甲酰胺

(5) 5-甲基-4-嘧啶磺酸 (6) 2-氯-4-吡咯甲酰氯



15-2

(1) A, B

(2) 六氢吡啶 > 甲胺 > 吡啶 > 对甲基苯胺 > 苯胺 > 吡咯

(3) 吡啶, 呋喃

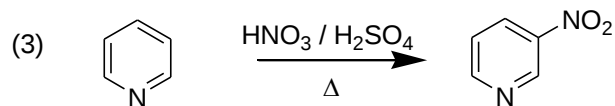
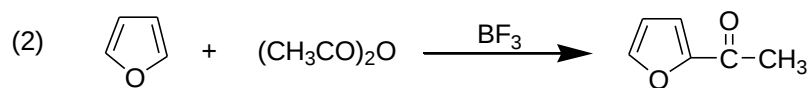
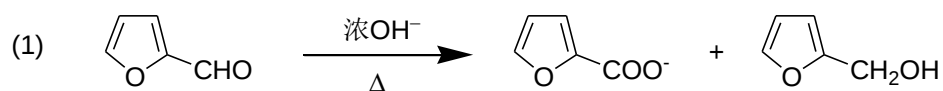
(4) 用浓硫酸: 噻吩可与硫酸反应, 产物溶解在浓硫酸中, 苯不行。

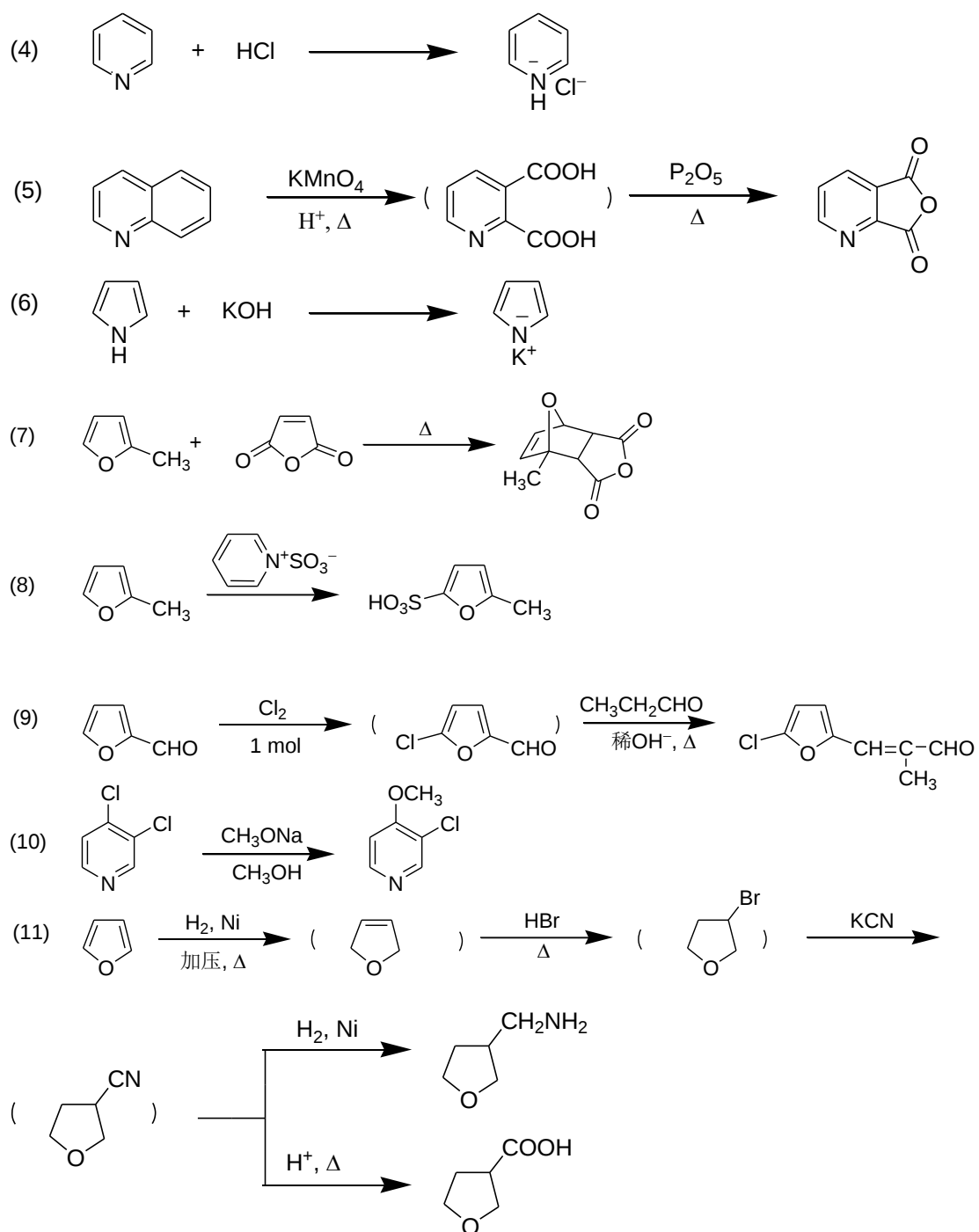
(5) 吡啶 γ-甲基吡啶 苯胺

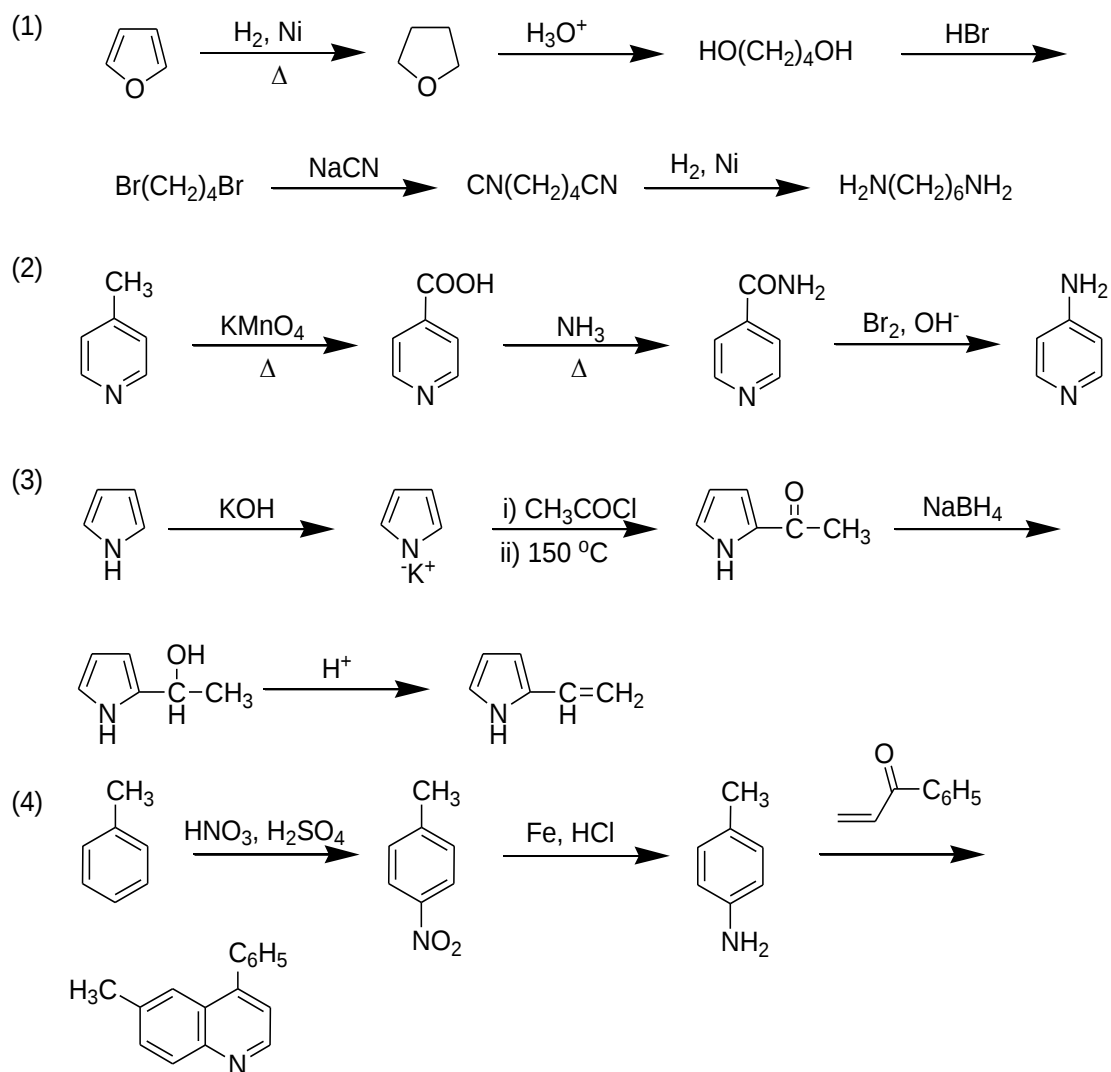
H₂O + + -

KMnO₄ - +

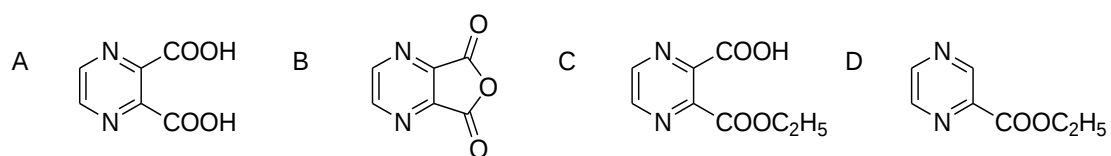
15-3



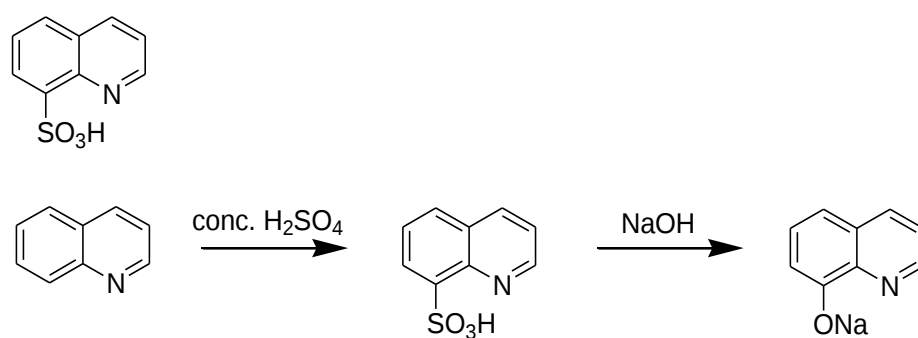




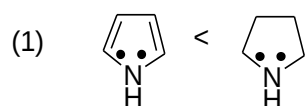
15-5



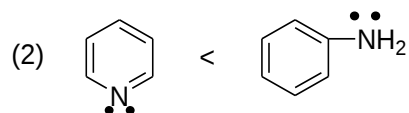
15-6



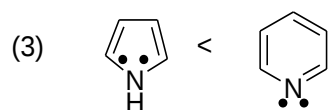
15-7



因为吡咯中氮原子孤对电子参与组成芳香性，而四氢吡咯氮上孤对电子不参与共轭。

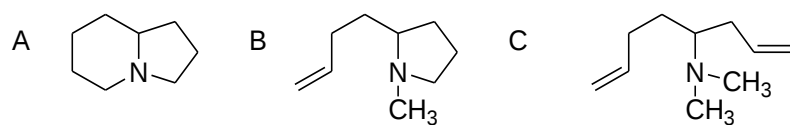


苯胺分子中氮原子上孤对电子与苯环组成 $p-\pi$ 共轭。

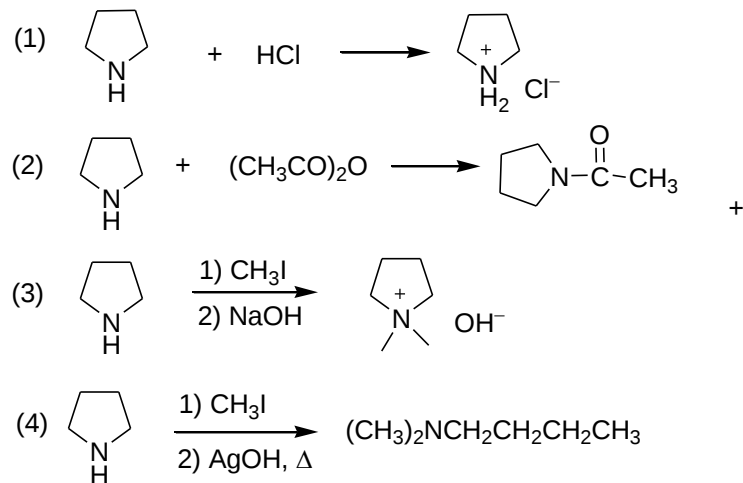


吡啶环上氮原子孤对电子不参加共轭，吡咯中氮原子上孤对电子参与共轭。

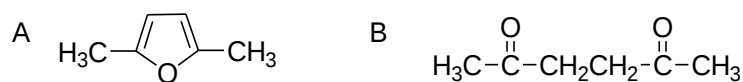
15-8



15-9



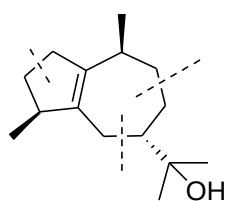
15-10



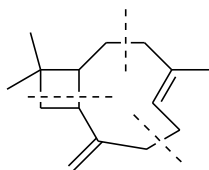
第十六章 参考答案

16-2 化合物 (2)、(4) 和 (5) 可作乳化剂。

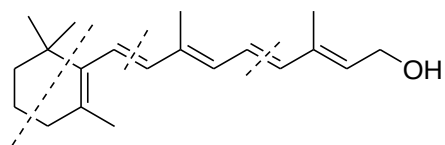
16-4



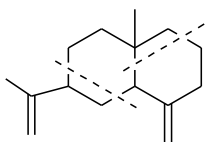
倍半萜



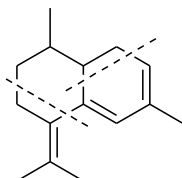
倍半萜



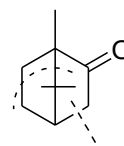
二萜



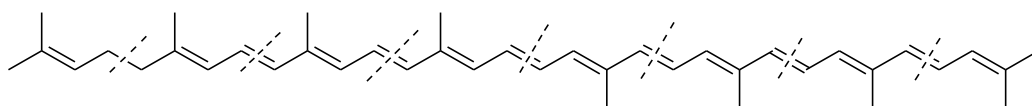
倍半萜



倍半萜

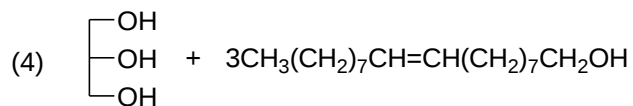
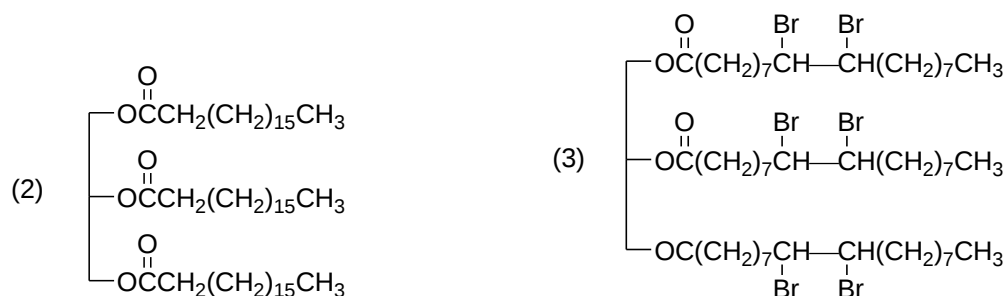
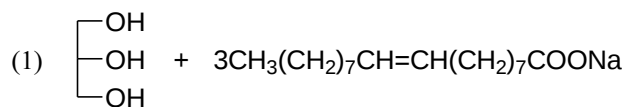


单萜



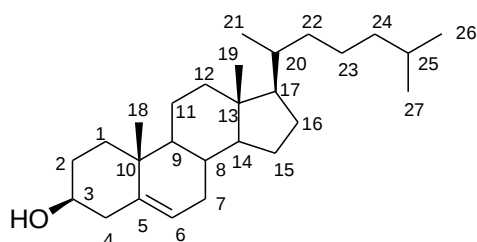
四萜

16-5.

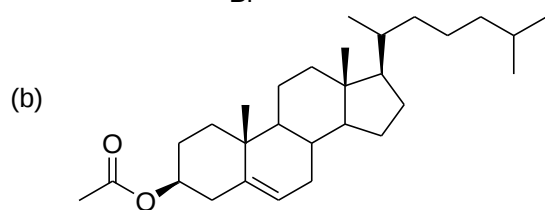
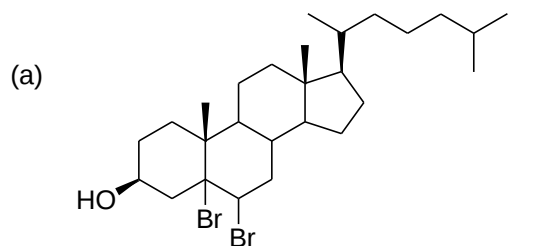


16-6. (1) 一种甘油三酸酯，属于一种脂肪； (2) 属于一种蜡； (3) 一种烷基硫酸酯，属于洗涤剂； (4) 一个倍半萜，属萜类化合物； (5) 一种甾族化合物。

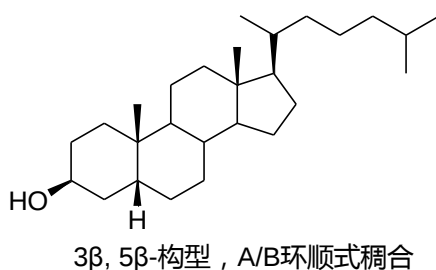
16-7.



- (1) 胆固醇分子中有 8 个手性碳原子，理论上有 $2^8=256$ 个旋光异构体；
- (2) 都不是；
- (3) β -构型；
- (4)



(5)



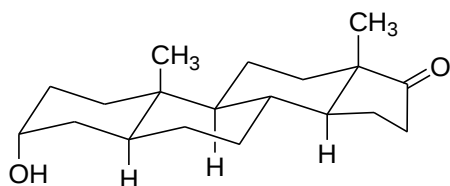
16-8. 此物质是一种油脂类化合物，与溴发生加成反应，与 NaOH 溶液发生皂化反应。

16-9. (1) a) H_2/Ni , b) $LiAlH_4$;

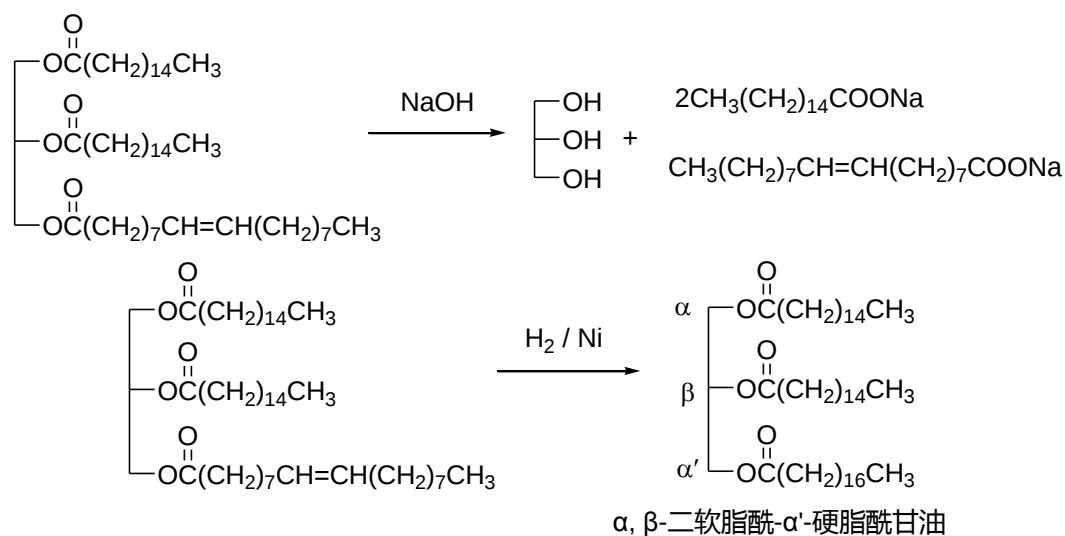
- (1) H_2/Ni ;
- (2) a) H_2/Ni , b) $SOCl_2$, c) 1-十八醇
- (3) $O_3, Zn/H_2O$
- (4) $KMnO_4/H^+$

16-10. 鲸蜡糖苷结构中糖的头部是极性的和水溶性的，而像烷烃一样的尾部是非极性的和疏水性的，这是一个好的非离子型表面活性剂（是一种不带电荷的洗涤剂）。

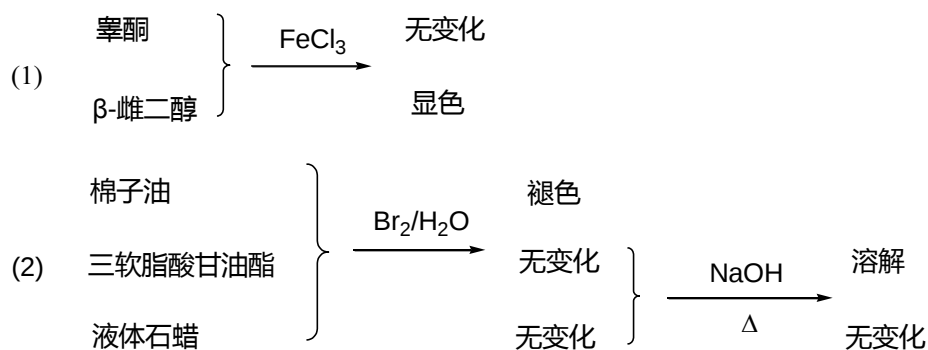
16-11.



16-12. 此甘油酯的结构及皂化、氢化反应式如下：

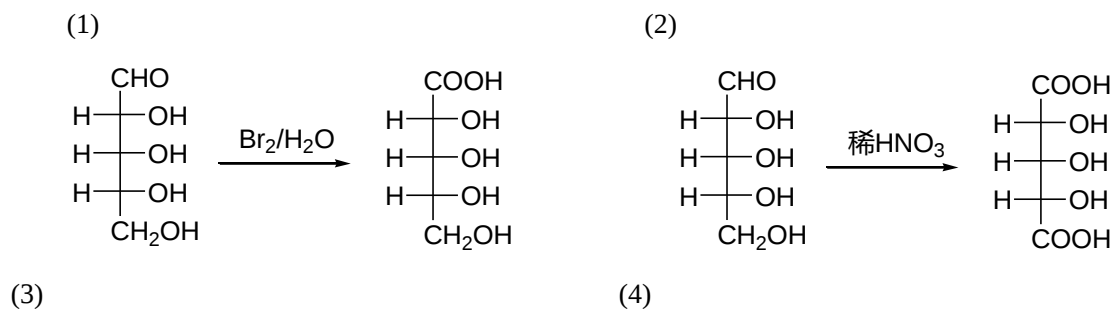


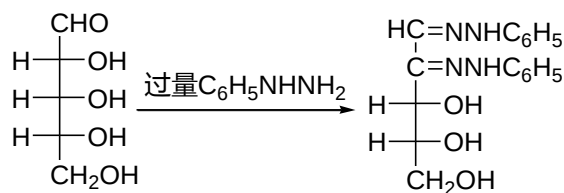
16-13.



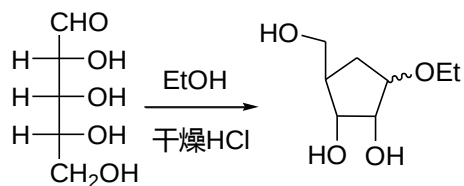
第十七章 参考答案

17-3.

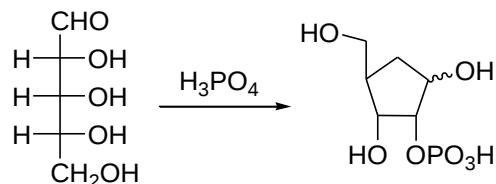
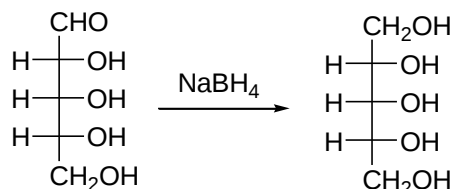




(5)



(6)



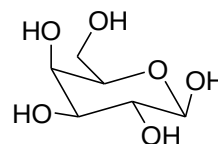
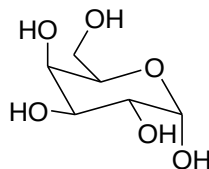
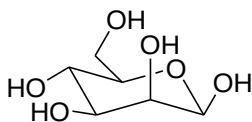
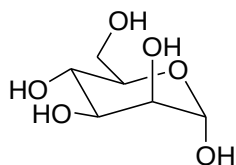
17-4

α -D-吡喃甘露糖

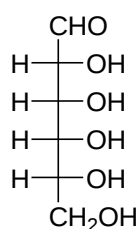
β -D-吡喃甘露糖

α -D-吡喃半乳糖

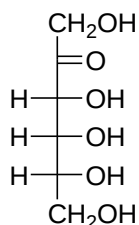
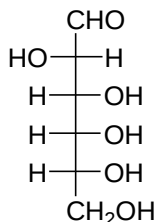
β -D-吡喃半乳糖



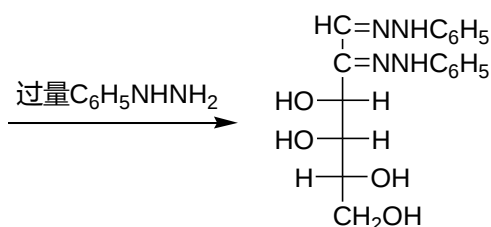
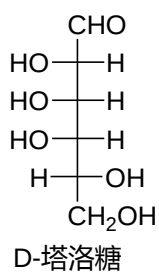
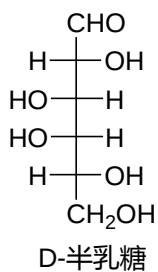
17-5



化合物 A



17-6



17-7

(1) $\text{Br}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (2) Benedict 试剂或 Tollens 试剂 (3) Bial 反应

(4) I_2 (5) I_2 (6) Benedict 试剂或 Tollens 试剂

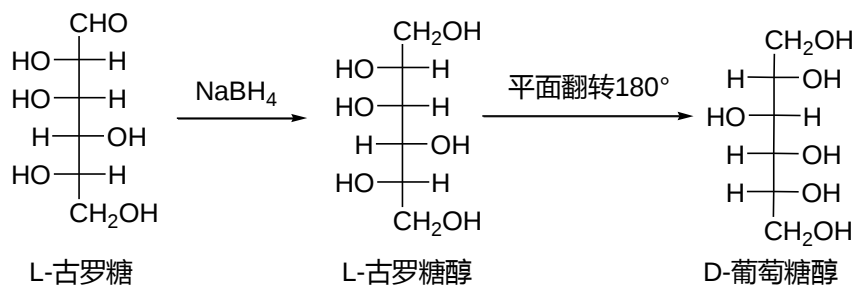
17-8 设半乳糖的 α 异构体的百分含量为 x, β 异构体的百分含量为 y, 则:

$$x(+150.7^{\circ}) + y(+52.8^{\circ}) = +80.2^{\circ}$$

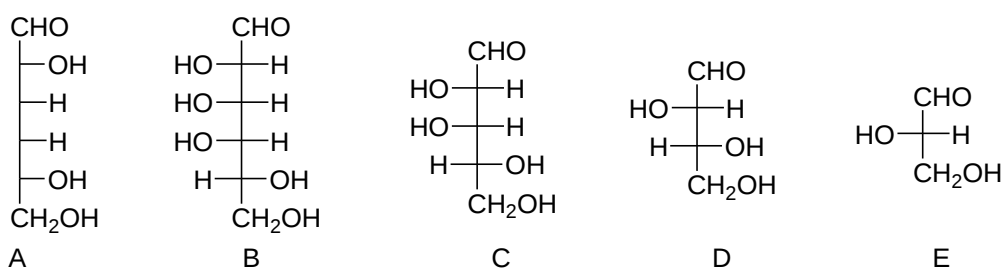
$$x + y = 1$$

经计算，平衡时 α 异构体的百分含量为 28%， β 异构体的百分含量为 72%。

17-9 L-古罗糖的结构如下：

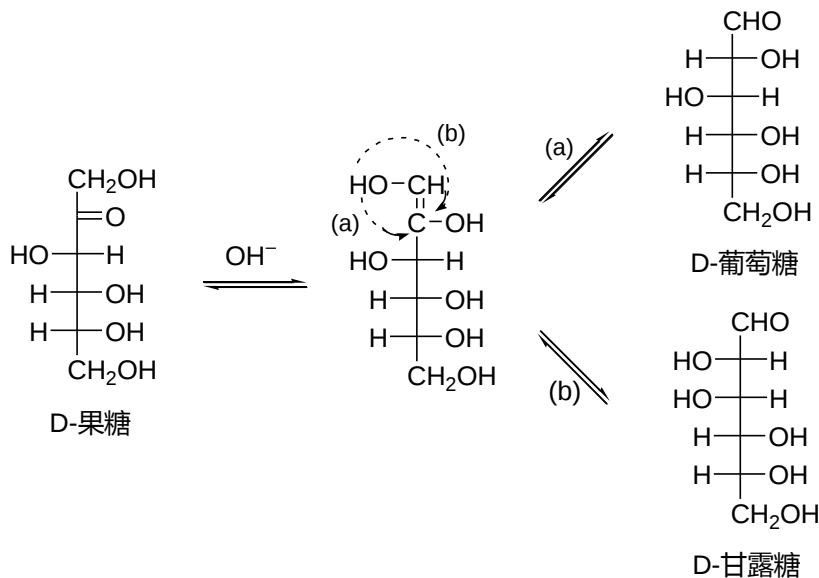


17-10 推断结构如下：



17-11

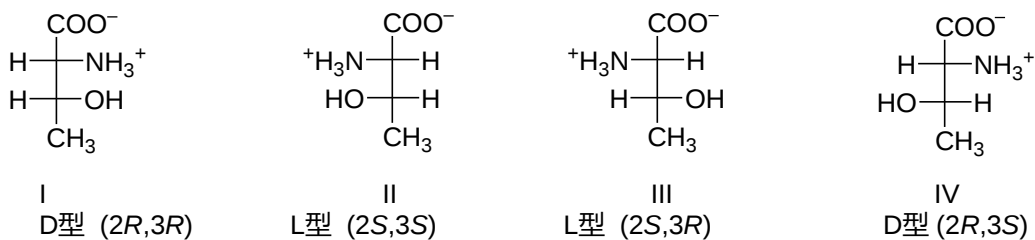
(a) 在碱性条件下，D-果糖可转化为 D-葡萄糖和 D-甘露糖，形成三者混合物。



(b) 溴水的 $\text{pH} = 6$ 左右，不会发生差向异构化。

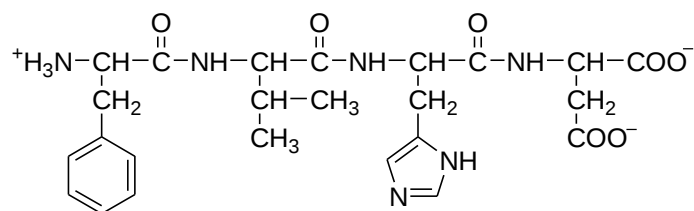
第十八章 参考答案

思考题 18-1 苏氨酸的所有立体构型如下，其中III式为蛋白质中存在的主要构型。



考题 18-2: Val 和 Glu 均带负电荷向正极泳动, 但 Glu 所带负电荷较多, 泳动速率快。His 不动。

思考题 18-3: 四肽苯-缬-组-天冬的结构式如下:



思考题 18-4: 由于与 HNO_2 反应无 N_2 产生, 表明在 N-端无游离- NH_3^+ , 故为一环状肽。它具有部分序列为 Gly-Ala-Gly, 余下部分为 Phe 和 Val, 故有两种可能的结构式:



思考题 18-5: (1) 在 α -螺旋中存在有 Pro 残基, 因它含的是亚氨基, 故在 N 原子上已无 H 原子存在, 不能形成氢键, 使肽链发生扭折, 而且 Pro 残基中 N 是环的组成部分, 不能使 N-C 键发生转动。

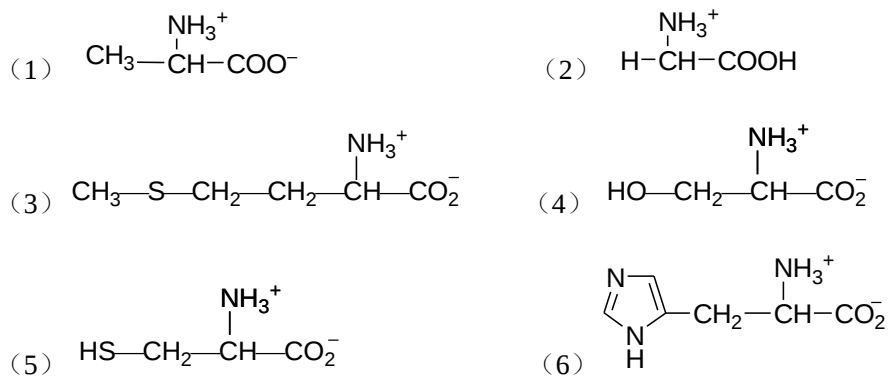
(2) 使胶原蛋白纤维变得更坚硬和更脆, 腱更易受损伤。

思考题 18-6: 各组蛋白质混合物在 $\text{pH}=4.9$ 时分离效果最佳, 血清白蛋白不泳动, 卵清蛋白

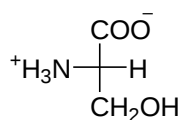
思考题 18-7: 在加工过程中使酶变性而失去了生物活性。

习题答案

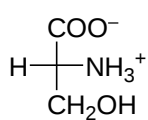
18-1



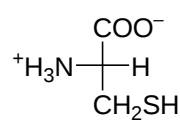
18-2



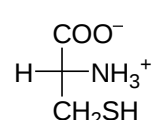
L-Ser
S-Ser



D-Ser
R-Ser

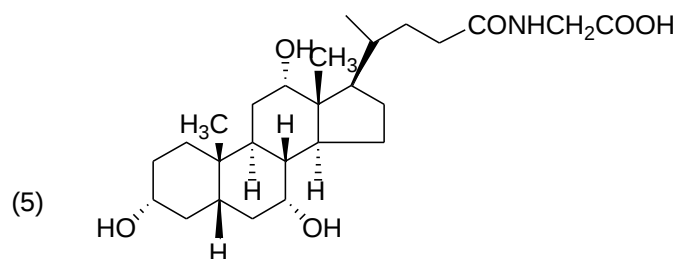
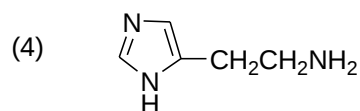
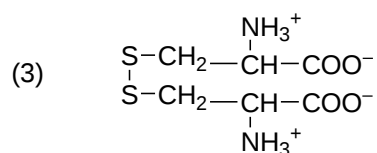
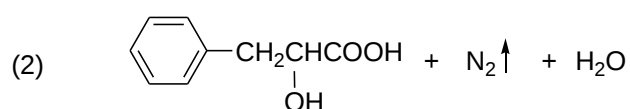
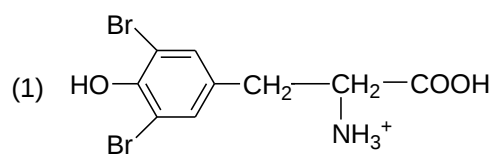


L-Cys
R-Cys

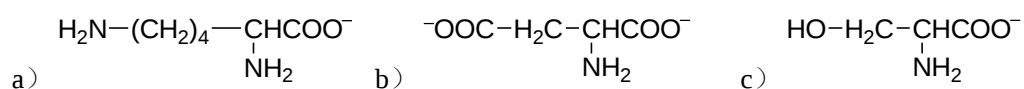


D-Cys
S-Cys

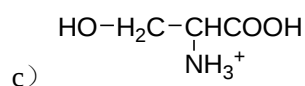
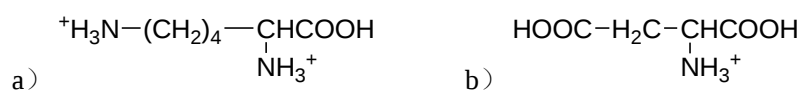
18-3



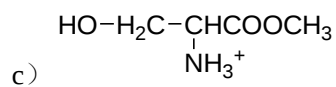
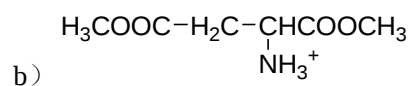
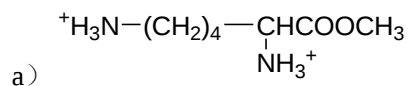
18-4 (1) 与 NaOH 反应的产物分别是:



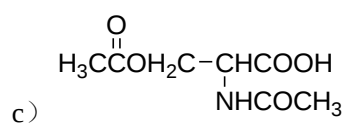
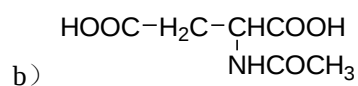
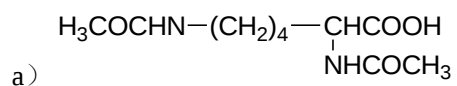
(2) 与 HCl 反应的产物分别是:



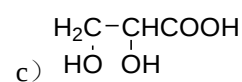
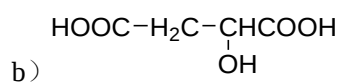
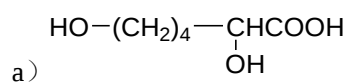
(3) 与 $\text{CH}_3\text{OH} / \text{H}^+$ 反应的产物分别是:



(4) 与 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 反应的产物分别是:

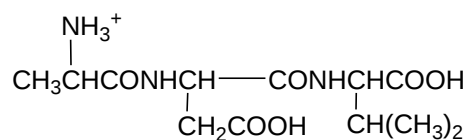
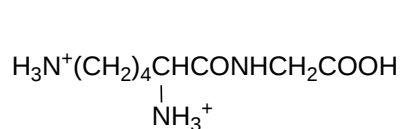
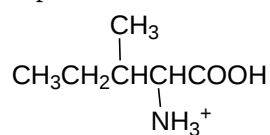


(5) 与 $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ 反应的产物分别是:

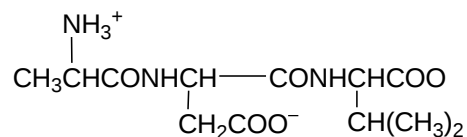
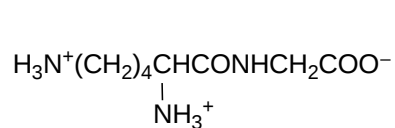
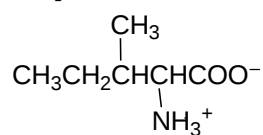


18-5 在 $\text{pH} = 6.20$ 时, 甲硫氨酸具有较多的负电荷数。

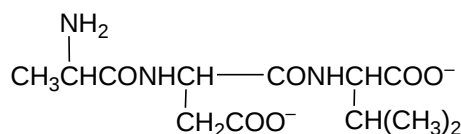
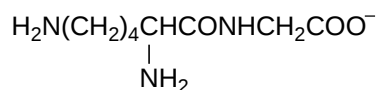
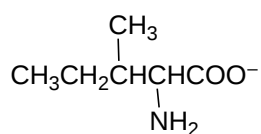
18-6 在 $\text{pH} = 2$ 时, 结构式分别为:



在 $\text{pH} = 7$ 时, 结构式分别为:

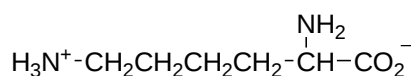
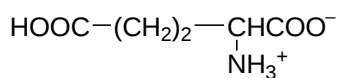
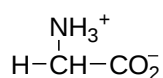


在 $\text{pH} = 12$ 时, 结构式分别为:



- 18-7 (1) Gly 呈弱酸性, Glu 呈酸性, Lys 呈碱性
 (2) Gly 带负电荷, Glu 带负电荷, Lys 带正带电荷
 (3) Gly 加入少量酸, Glu 加入少量酸, Lys 加入少量碱

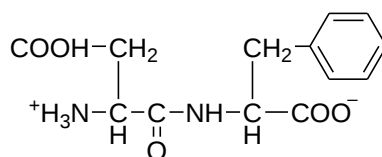
等电点时的结构式：



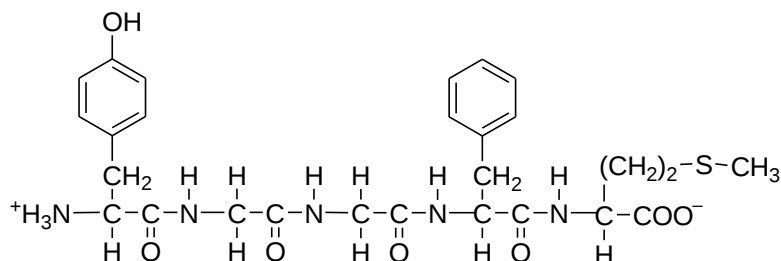
- 18-8 (1) 茚三酮 (2) 亚硝酸反应 (3) 缩二脲反应 (4) 茚三酮, 亚硝酸反应

- 18-9 (1) 酪氨酰苏氨酰色氨酸;
 (2) 丙氨酰半胱氨酰半胱氨酰缬氨酸;
 (3) 谷氨酰天冬氨酰异亮氨酰甲硫氨酰甘氨酸;
 (4) 赖氨酰天冬氨酰天冬氨酰亮氨酰酪氨酰丝氨酸。

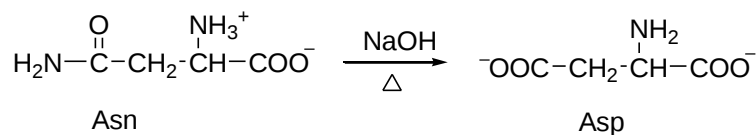
- 18-10 (1) 二肽 Asp-Phe 中有 2 个不同的手性碳原子, 故有 4 种可能的立体异构体: (S,S)、(R,R)、(S,R)和(R,S)。
 (2) 由于自然界中存在的 Asp、Phe 这两种氨基酸均为 S 构型, 故结合的异构体为 (S,S)。在合成过程中无外消旋产物, 其结构式为:

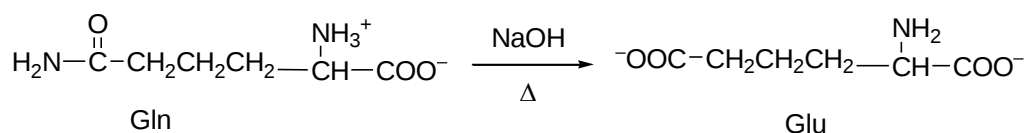


18-1 甲硫氨酸脑啡肽的结构式为:

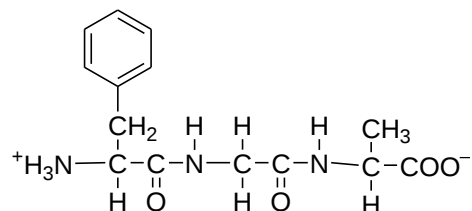


18-12



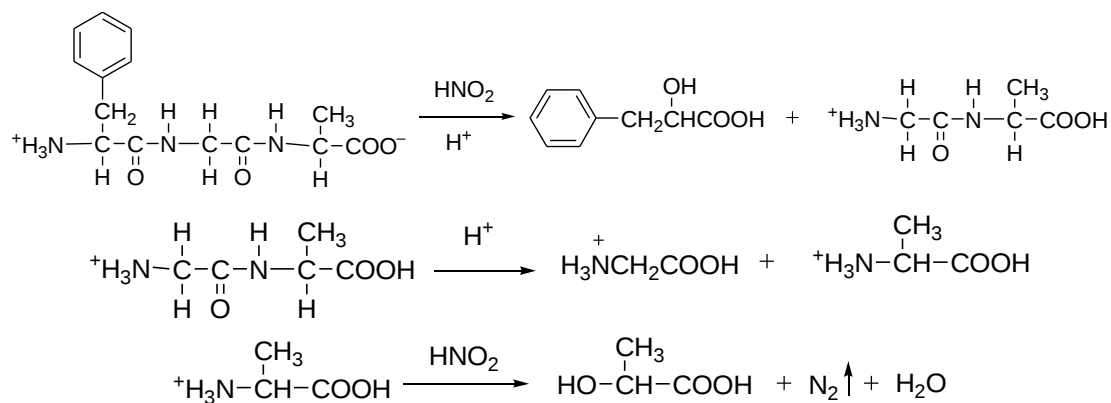


18-13 A 的结构为:



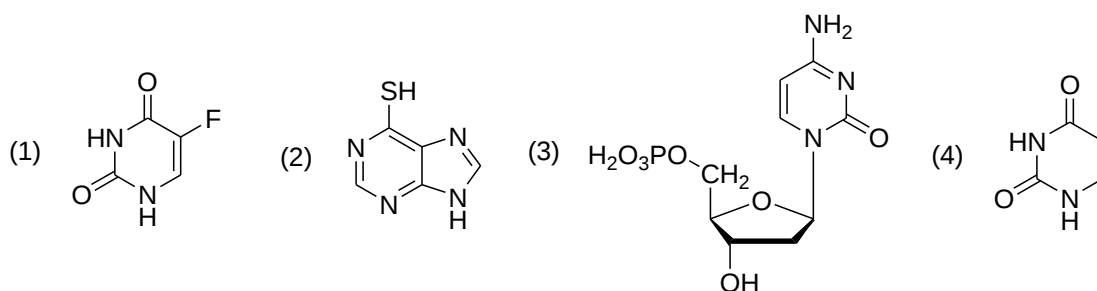
苯丙氨酰甘氨酰丙氨酸 (Phe-Gly-Ala)

有关反应为:

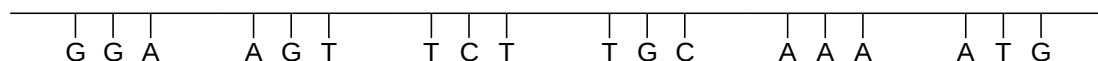


第十九章 参考答案

19-4.



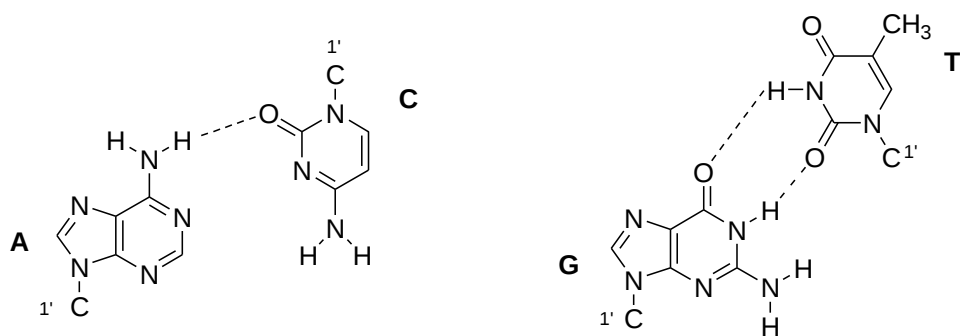
19-5. B 股多核苷酸链中的碱基是:



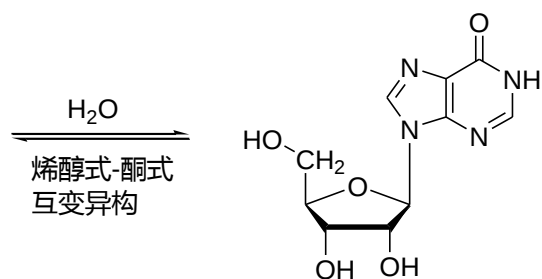
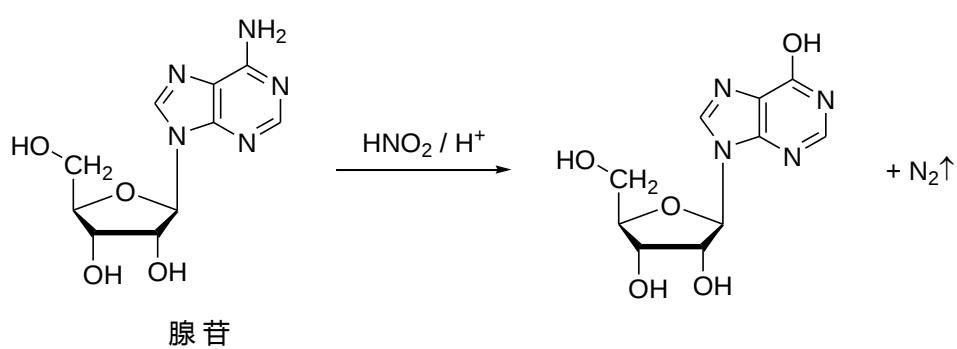
19-6. DNA 序列是 TAAGCCGTG

19-7. 这是因为在胞嘧啶与腺嘌呤之间只能形成一个氢键, 在胸腺嘧啶与鸟嘌呤之间形成二个氢键, 以此形式配对形成的 DNA 分子中氢键少于正常 DNA 分子中可形成的氢键数目 (5

个), 氢键越多, DNA 分子越稳定。



19-8.



19-9.

