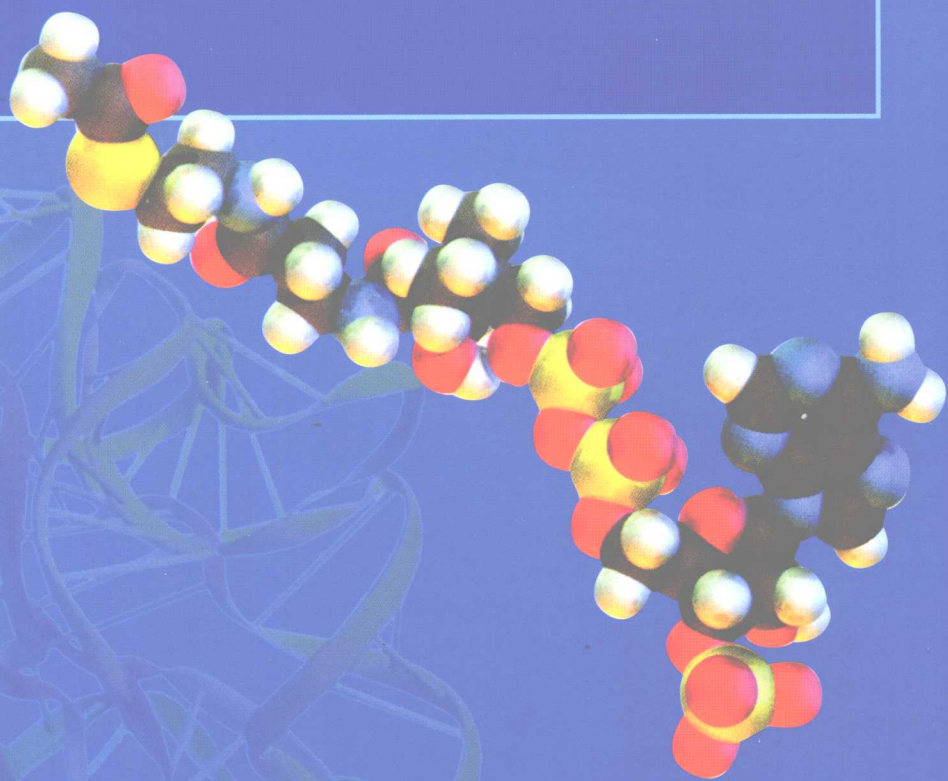


广东省精品课程配套教材

有机化学

解题思路精选

郭书好 主编



清华大学出版社

广东省精品课程配套教材

有机化学

解题思路精选



主 编
副主编

郭书好
张金梅
李熙灿
李毅群

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书是广东省精品课程配套教材。全书分 20 章,采用以官能团为主线,脂肪族和芳香族混合编章。每章题型大体分为命名、完成反应方程式、选择题、鉴别题、问答题、合成题、推断结构、反应机理题等。每道题一般配有解题思路、相关知识、参考答案、相关题目及答案,以利于学生自学,对复习有机化学有很好的指导作用。

本书可作为高等学校有机化学课程的辅助教材,也可供相关专业学生考研究生时参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话: 010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

有机化学解题思路精选/郭书好主编. —北京:清华大学出版社,2008.9
ISBN 978-7-302-18040-1

I. 有… II. 郭… III. 有机化学—高等学校—解题 IV. O62-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 097206 号

责任编辑:柳 萍

责任校对:刘玉霞

责任印制:王秀菊

出版发行:清华大学出版社

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

社 总 机:010-62770175

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

邮 编:100084

邮 购:010-62786544

印 刷 者:北京市昌平环球印刷厂

装 订 者:三河市新茂装订有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:185×260 印 张:18 字 数:433 千字

版 次:2008 年 9 月第 1 版 印 次:2008 年 9 月第 1 次印刷

印 数:1~3000

定 价:33.00 元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系
调换。联系电话:(010)62770177 转 3103 产品编号:026572-01

前 言

有机化学是理工医类相关专业的重要基础课。要学好有机化学,除了课堂学习外,还要抓住两个实践环节,一是做有机化学实验,二是做习题。做题不但可以有效地理解、巩固课堂所学的基本知识、基本理论,还能提高分析问题和解决问题的能力。作者在长期的教学实践中,积累了大量的习题和经验,领略了解决难题的乐趣,也了解学生在解题中所遇到的问题和困惑。为什么上课听懂了,而碰到一些题仍束手无策?作者希望将自己的经验和体会整理出版,能对解决学生的困惑起到启发、引导的作用。通过解题学会触类旁通,灵活运用,全面复习巩固有机化学知识。本书就是基于这种目的而编写的。

本书是根据有机化学教学的基本要求编写的,是清华大学出版社出版的《有机化学》(郭书好、李毅群编著)的配套教材,也可作为高校有机化学课程的辅助教材。全书分20章,每章题型大体为命名、完成反应方程式、选择题、鉴别题、问答题、合成题、推断结构、反应机理题等。每道题一般配有解题思路、相关知识点、参考答案、相关题目及答案。其中解题思路和相关知识点是本书的特色之一。

本书重在启发学生学会解题的思路和方法,引导学生学会如何应用已学的基本知识,去寻找合成目标物的途径;或根据题目所提供的条件,抓住化合物基本骨架的有关信息,去推断未知物的结构等。在每章习题中,我们编写了一些结合学科、生活实际的题目及归纳小结性的题目。在相关知识点中介绍一些重要的基本知识、理论,也补充一些新知识、经验性资料,以提高学生解题兴趣和自主学习的能力。作者更希望通过学习,使读者能创建适合自己实际的学习方法。本书题目基本涵盖教科书的习题,并给出了参考答案。每章留下个别习题作为思考。加有“*”号的题目,课时少的专业可不参考。

本书由暨南大学、广州中医药大学合作编写。第8,9,10,11,12,15,16章由郭书好老师编写,第1,13,14章由张金梅老师编写,第6,7,20章由李毅群老师编写,第17,18,19章由李熙灿老师编写,第2,5章由陈传兵老师编写,第3,4章由何建峰老师编写。全书由郭书好统一修改定稿。

该书的编写、出版得到广东省精品课程专项基金、暨南大学教材基金的资助。在此对学校有关领导及清华大学出版社的关心和支持,表示衷心感谢。

由于编者水平及时间所限,错误在所难免,欢迎专家及广大读者批评指正。

编 者

2008年2月

目 录

第 1 章	有机化合物的结构和性质	1
第 2 章	烷烃	7
第 3 章	烯烃	13
第 4 章	炔烃和二烯烃	25
第 5 章	脂环烃	34
第 6 章	芳香烃	40
第 7 章	立体化学	62
第 8 章	卤代烃	76
第 9 章	醇、酚、醚	96
第 10 章	醛、酮、醌	113
第 11 章	羧酸及其衍生物	136
第 12 章	取代羧酸	156
第 13 章	硝基化合物和胺	176
第 14 章	重氮化合物和偶氮化合物	193
第 15 章	杂环化合物	208
第 16 章	碳水化合物	222
第 17 章	氨基酸、蛋白质、核酸	240
第 18 章	萜类和甾族化合物	254
第 19 章	周环反应	268
第 20 章	有机化合物的波谱分析	277

第 1 章 有机化合物的结构和性质

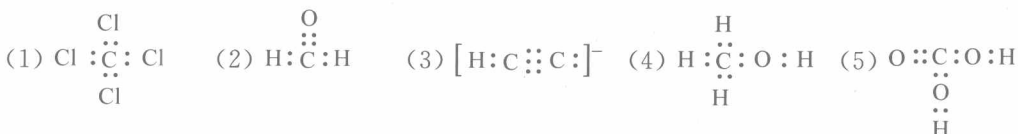
1-1 写出下列化合物或基团的路易斯结构式：

- (1) CCl_4 (2) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ (3) $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ (4) CH_3OH (5) H_2CO_3

【解题提示】

用一对圆点表示一个共价键的共用电子的结构式，叫做路易斯结构式。通常两个原子间的一对电子表示单键，两对、三对电子分别表示双键、叁键。用路易斯结构式表示离子的结构时需要标出电荷。

【参考答案】



【相关题目】

- (1) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (2) H_3C^+ (3) H_3C^- (4) HCN (5) CO_2

1-2 在化合物 - $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ 中，碳原子有哪几种杂化形式？请标明。

【解题思路】

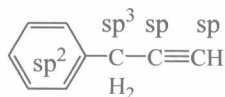
在共价键的形成过程中，同一个原子中参与成键的几个能量相近的原子轨道可以重新组合，重新分配能量和空间方向，组成数目相等的成键能力更强的原子轨道称为杂化轨道。有机化合物中的碳原子的轨道杂化方式共有 3 种： sp^3 杂化、 sp^2 杂化、 sp 杂化，烷烃中的碳原子系 sp^3 杂化形式，烯烃双键的碳原子为 sp^2 杂化，炔烃叁键碳原子为 sp 杂化。

【相关知识】

3 种杂化形式比较：

	sp^3 杂化	sp^2 杂化	sp 杂化
碳原子类型	与 4 个原子成键	与 3 个原子成键	与 2 个原子成键
参与杂化的轨道	1 个 s 轨道 3 个 p 轨道	1 个 s 轨道 2 个 p 轨道	1 个 s 轨道 1 个 p 轨道
形成的杂化轨道	4 个 sp^3 轨道	3 个 sp^2 轨道	2 个 sp 轨道
杂化轨道方向	分别指向以碳原子为中心的 正四面体的 4 个顶点， 轨道夹角 109.5°	分别指向以碳原子为中心的 正三角形的 3 个顶点， 轨道夹角 120°	轨道在 1 条直线上， 夹角 180°
杂化轨道能量及形状	彼此相同	彼此相同	彼此相同

【参考答案】



【相关题目】

指出以下化合物或基团中碳原子的杂化方式：

- (1) $\cdot\text{CH}_3$ (2) $^-\text{CH}_3$ (3) $^+\text{CH}_3$ (4) $\text{CH}\equiv\text{CH}$ (5) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (6) CH_4

1-3 已知 CH_3Cl , NH_3 , H_2O , CCl_4 的偶极矩依次为 1.94 D, 1.46 D, 1.84 D, 0 D, 请按分子极性的大小排列顺序。

【解题思路】

分子的偶极矩是分子中各个键的偶极矩的向量和,是极性大小的量度。偶极矩大,分子的极性也大;反之,则均小。分子的极性影响分子的物理和化学性质。

【相关知识点】**共价键的属性**

共价键的属性包括键长、键角、键能、键极性等内容。成键的两个原子的核间距离即键长;一个两价以上的原子与其他原子所形成的两个共价键之间的夹角称为键角。键长与键角决定分子的立体几何形状。气态时两原子结合成气态双原子分子所放出的能量,与气态双原子分子离解为两气态原子时所吸收的能量相等,这一能量叫做键能。多原子分子中键能泛指分子中几个同类型键的键能的平均值。键能决定分子的稳定性。由于成键两原子电负性的不同,而使共用电子偏向电负性较大的原子的现象称为键的极性,极性大小以偶极矩(单位 D)衡量。

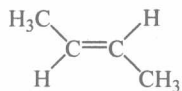
【参考答案】**【相关题目】**

按指定要求,将下列化合物(或共价键)排列成序:

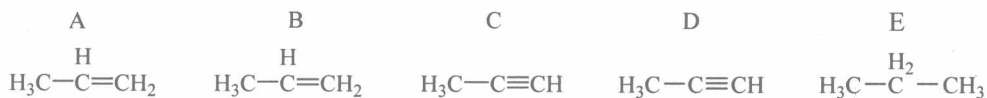
- (1) 极性大小: $\text{H}-\text{C}$, $\text{H}-\text{F}$, $\text{H}-\text{N}$, $\text{H}-\text{O}$

- (2) 极性大小: $\text{C}-\text{F}$, $\text{C}-\text{Br}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$

- (3) 极性大小: CHCl_3 , NH_3 , HI ,



- (4) 将下列化合物中标有字母的碳碳键,按键长:



- (5) 按碳卤键的键长: CH_3-F , CH_3-Br , CH_3-Cl , CH_3-I 。

1-4 根据所学酸碱概念,判断下列化合物或离子,哪些为酸,哪些为碱?

**【解题思路】**

有机化学中,酸碱一般是指布朗斯特(J. N. Bronsted)所定义的酸碱,凡是能给出质子的叫做酸,凡是能与质子结合的叫做碱;一个酸给出质子后即变为原来酸的共轭碱;反之,一个碱与质子结合后即变为原来碱的共轭酸;强酸的共轭碱为弱碱,强碱的共轭酸为弱酸。

此外,有机化学中也常用路易斯(G. N. Lewis)所定义的酸碱,凡是能接受外来电子对的叫做酸,凡是能给出电子对的叫做碱。

这两种方法所定义的碱是一致的,而酸则有所不同,判断时要给予注意。

【相关知识】

魔酸

魔酸是一种超强酸,人们把酸性比100%的硫酸还要强的酸称为超强酸,把那些能够溶解蜡烛的超强酸称为魔酸。但多数情况下,魔酸和超强酸可以同样对待。在稀的水溶液中,酸的强度一般用pH值来表示。但pH值不适用于魔酸的非水体系,通常采用Hammett酸度标即酸度函数 H_0 来表示。 H_0 与pH相似,也表示为对数关系。 H_0 每减小一个单位,即表示酸性增强10倍。100%硫酸的 H_0 是-11.9,过氧化酸的 H_0 是-13.0,是超强酸。 HNO_3 的 H_0 是-6.37, HF的 H_0 是-11.5,都不是超强酸。

这些超强酸可用于许多酸催化的亲电加成或亲电取代反应。与一般酸催化剂相比较,使用它们可使反应在更低的温度下进行,且副产物少,产率较高。

魔酸按形态可分为液体魔酸和固体魔酸。常见的液体魔酸的酸强度及其与100%硫酸的比较如下:

液体魔酸	酸度函数 H_0	相对酸性
H_2SO_4 (100%)	-11.93	1
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ (1:1)	-14.3	约 10^2
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	-15	约 10^3
FSO_3H	-15.3	约 10^3
$\text{FSO}_3\text{H} \cdot \text{SbF}_5$ (1:1)	-18	约 10^6
$\text{HF} \cdot \text{SbF}_5$ (1:1)	-28	约 10^{16}

【参考答案】

布朗斯特酸: HI , H_2O , CH_3COOH , NH_4^+ ; 路易斯酸: AlCl_3 , BF_3

碱: SO_4^{2-} , H_2O , CH_3NH_2 , CN^-

【相关题目】

(1) 根据要求写出以下化合物的共轭酸或共轭碱:

- A. CH_3OH 的共轭碱 B. H_3O^+ 的共轭碱 C. H_2O 的共轭碱
D. H_2CO_3 的共轭碱 E. HCl 的共轭碱

(2) 按酸碱理论比较下列各对物质中哪个是较强的酸:

- A. H_3O^+ 和 H_2O B. NH_4^+ 和 NH_3 C. H_2O 和 OH^- D. H_2S 和 HS^-

(3) 比较 F^- 和 I^- 的共轭酸的强度

(4) 比较下列离子的碱性强度: F^- , Cl^- , Br^- , I^-

1-5 NaCl 及 KBr 各 1mol 溶于水所得的溶液与 NaBr 及 KCl 各 1mol 溶于水所得的溶液是否相同? 如将 CHCl_3 及 CH_4 各 1mol 混合在一起与 CH_2Cl_2 及 CH_3Cl 各 1mol 的混合物是否相同? 为什么?

【解题思路】

解答上述问题,主要从无机化合物与有机化合物的不同特性考虑。无机化合物一般是以离子键结合,易溶于水,以离子状态存在于水溶液中,只要离子的种类、数量相同,则所得的两种溶液相同。

若是两种不同有机物混在一起,它们仍然是以分子形式存在,尽管两组混合物的元素的原子数目、种类相同,但两组混合物是不同的。

【参考答案】

NaCl 及 KBr 各 1mol 溶于水中所得的溶液与 NaBr 及 KCl 各 1mol 溶于水中所得的溶液是相同的。因两种溶液中的 K^+ , Na^+ , Br^- 及 Cl^- 均一样。如将 $CHCl_3$ 及 CH_4 各 1mol 混合在一起与 CH_2Cl_2 及 CH_3Cl 各 1mol 的混合物是不同的。因二组混合物各自由两种不同有机物混合而成,尽管它们之间的 C, H, Cl 的总数相同,但它们是以不同分子存在。

1-6 吗啡是鸦片中含有最多的一种生物碱,早在 1803 年就获得它的纯品,大约经 150 年才确定了它的结构。据分析知其含碳 71.6%,含氢 6.7%,含氮 4.9%,计算它的实验式。

【解题思路】

实验式是化学式的一种,是用元素符号表示化合物分子中各元素的原子数比例关系的式子。要计算出化合物的实验式,首先要确定其所含元素的种类。本题提供的元素百分数相加不满一百,说明该化合物还含有氧。然后再算出各元素可能含有的比例,即可写出其实验式。

【参考答案】

吗啡含氧为 $(100 - 71.6 - 6.7 - 4.9)\% = 16.8\%$ 。

吗啡中各元素的相对比例数:

$$\begin{aligned} \text{碳: } \frac{71.6}{12} &= 5.97 & \text{氮: } \frac{4.9}{14} &= 0.35 & \text{氢: } \frac{6.7}{1} &= 6.7 & \text{氧: } \frac{16.8}{16} &= 1.05 \\ \text{C : N : H : O} &= 5.97 : 0.35 : 6.7 : 1.05 \\ &= 5.97/0.35 : 0.35/0.35 : 6.7/0.35 : 1.05/0.35 \\ &= 17.06 : 1 : 19.14 : 3 \approx 17 : 1 : 19 : 3 \end{aligned}$$

故吗啡的实验式为 $C_{17}H_{19}O_3N$ 。

1-7 某氨基酸经分析知其元素质量分数为碳 46.38%,氢 5.90%,氮 27.01%,相对分子质量为 158 ± 5 ,试推出它的实验式和分子式。

【解题思路】

推写某化合物的分子式、实验式,首先是确定化合物中各元素的质量分数,计算各元素原子的相对比例数,若有相对分子质量便可求得分子式。

【相关知识】

化学式(chemical formula)

化学式:用元素符号表示单质或化合物的组成的式子。有实验式、分子式、示性式、结构式等。

实验式(empirical formula):用元素符号表示化合物分子中各元素的原子数最简单比例关系的式子。

分子式(molecular formula):表示单质或化合物分子中所含元素的原子数目及其相对分子质量的式子。

示性式(rational formula):表示化合物分子中所含官能团的简化结构式。

结构式(structural formula): 用元素符号相互链接,表示化合物分子中的原子的排列和结合方式的式子。

以醋酸为例:

分子式	实验式	示性式	结构式
$C_2H_4O_2$	CH_2O	CH_3-COOH	$ \begin{array}{c} H & O \\ & \\ H-C & -C-O-H \\ \\ H \end{array} $

【参考答案】

从题目提供的碳、氢、氮的质量分数相加不足 100%,说明还含有氧,氧的质量分数为 $100\% - (46.38\% + 5.90\% + 27.01\%) = 20.71\%$ 。

该氨基酸中所含各元素的原子数:

$$\text{碳: } \frac{158 \times 46.38\%}{12} = 6.06$$

$$\text{氢: } \frac{158 \times 5.90\%}{1} = 9.3$$

$$\text{氮: } \frac{158 \times 27.01\%}{14} = 3.05$$

$$\text{氧: } \frac{158 \times 20.71\%}{16} = 2.04$$

$$C : H : N : O = 6 : 9 : 3 : 2$$

故该氨基酸的分子式为 $C_6H_9O_2N_3$ 。实验式与分子式相同。

1-8 在有机化合物中,为什么碳总是显 4 价?

【解题思路】

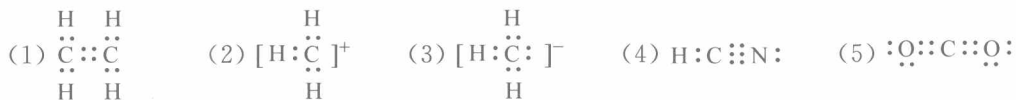
要回答这一问题,必须了解碳原子外层电子的排布(基态与激发态),电子为何会从 2s 激发到 2p 轨道。激活所需能量又从何来。这些问题,可用杂化轨道(hybrid orbital)理论来解释。

【参考答案】

有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。碳元素为周期表中第 6 号元素,其基态的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$,外层有 4 个电子,只有 2 个未成对,按理与氢作用应生成 CH_2 ,而事实是生成甲烷 CH_4 ,为什么? 杂化轨道理论认为,在碳原子成键过程中,2s 电子首先被激发到 2p 轨道上,形成外层 4 个未成对电子($2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$)。能量相近的原子轨道可进行杂化,组成能量相等、成键能力更强的杂化轨道。尽管 1 个 2s 电子被激发到能量较高的 2p 轨道,需要 402kJ/mol 的能量,但它可从形成新键释放出的能量得到补偿。在形成一个 C—H 时,能释放出 414kJ/mol 的能量。在激发、杂化、成键的全过程中,除去补偿激发所需的能量,形成 CH_4 时仍有约 1255kJ/mol 的能量释放出来。这个体系显然要比只形成两个共价键的 CH_2 稳定得多。碳原子在不同的成键过程,除可形成 sp^3 杂化轨道外,也可形成 sp^2 , sp 杂化轨道,生成含有双键、叁键的化合物,但碳原子显 4 价不变。

【相关题目答案】

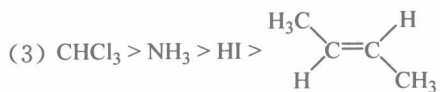
1-1



1-2



1-3

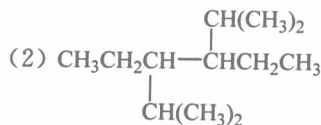
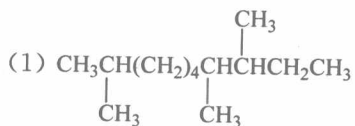


1-4



第 2 章 烷 烃

2-1 将下列化合物用系统命名法命名或写出结构式：



(4) 2,6,6-三甲基-7-叔丁基十一烷

(5) 2,2,4-三甲基戊烷

【解题思路】

命名时,首先要确定主链。命名烷烃时,确定主链的原则是:首先考虑链的长短,长的优先。若有两条或多条等长的最长链,则根据侧链的数目来确定主链,多的优先。若仍难以分出哪条链为主链,则要根据最低系列原则依次逐项比较,直至比出高低为止。最后,根据有机化合物名称的基本格式写出全名。

【相关知识】

烷烃的系统命名法

有机化合物的命名是有机化学的基础知识,烷烃的命名方法有 3 种:普通命名法、衍生物命名法和系统命名法。要求熟练掌握的是系统命名法。

烷烃系统命名法可简单归纳为 12 个字:

(1) 选主链:以“最长碳链”为主链。

(2) 定支链(即取代基):以“最多取代基”为原则,即小而多。

(3) 编号码:以“最低系列”为依据。

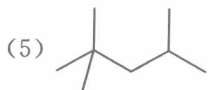
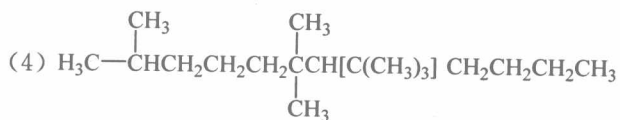
(4) 给名称:注意主链、取代基的名称及位置、个数的准确表达。取代基由小到大,相同合并;排列次序参照“次序规则”,英文名称则按第 1 个英文字母次序排列。

【参考答案】

(1) 2,7,8-三甲基癸烷

(2) 2,5-二甲基-3,4-二乙基己烷

(3) 2,2-二甲基-5-乙基庚烷



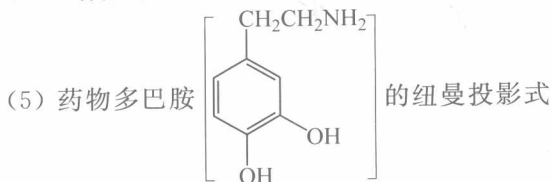
2-2 画出下列化合物的优势构象式：

(1) 1-氯-2-溴丙烷(透视式)

(2) 2,3-二甲基丁烷(透视式)

(3) 2-氟丙烷(以 $C_1 \sim C_2$ 为轴的纽曼投影式)

(4) 1,2-二溴乙烷(纽曼投影式)



【解题思路】

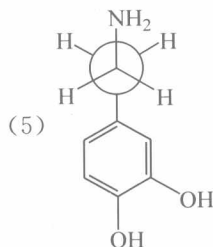
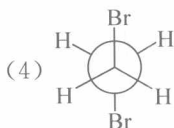
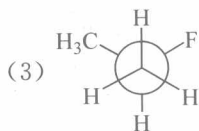
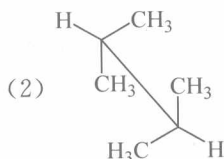
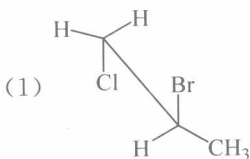
能量最低的稳定构象称为优势构象。烷烃的构象,可用下列几种透视图来表示:透视式(也称锯架式)是从 $C-C$ 键轴斜 45° 方向看,每个碳原子上的其他 3 根键夹角均为 120° ; 纽曼投影式是从 $C-C$ 键的轴线上看,其构象的极限式,乙烷有两种,丁烷有 4 种:全重叠式、部分重叠式、邻位交叉式、对位交叉式。两个大基团处于对位的构象称为对位交叉构象。对位交叉构象能量最低,为优势构象。全重叠式构象能量最高。

【相关知识点】

纽曼投影法

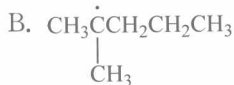
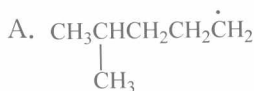
纽曼提出了以投影方式观察和表示烷烃立体结构的方法,叫做纽曼(Newman)投影法。按照这个方法,要从碳碳单键的延长线上观察化合物分子,投影时以圆圈表示碳碳单键上的碳原子。由于前后两个碳原子重叠,纸面上只能画出一个圆圈。前面碳上的 3 个单键可以从圆心出发,彼此以 120° 夹角向外伸展的 3 根线代表。后面碳上的 3 个单键,则用从圆周出发,彼此以 120° 夹角向外伸展的 3 根线来代表。以丁烷为例,丁烷构象的能量是随着与 $C_2 \sim C_3$ 相连的两个 $-CH_3$ 和 4 个 H 原子位置不同而变化,其 4 种极限构象的内能高低次序为:全重叠式 > 部分重叠式 > 邻位交叉式 > 对位交叉式。但丁烷各构象之间的能量差也不是太大(最大约为 22.1 kJ/mol),它们同样能互相转变,常温下大多数丁烷分子以对位交叉式构象存在,全重叠式构象实际上是不存在的。

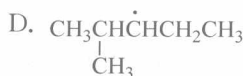
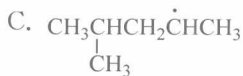
【参考答案】



2-3 选择题

(1) 下列自由基最稳定的是 _____, 最不稳定的是 _____。





(2) 在光照条件下, 2,3-二甲基戊烷进行一氯代反应, 可能得到的产物有_____种。

- A. 3 B. 4 C. 5 D. 6

(3) 下列化合物含有伯、仲、叔、季碳原子的是_____。

- A. 2,2,3-三甲基丁烷 B. 2,2,3-三甲基戊烷
C. 2,3,4-三甲基戊烷 D. 3,3-二甲基戊烷

(4) 下列化合物含有伯、仲、叔氢原子的是_____。

- A. 2,2,4,4-四甲基戊烷 B. 2,3,4-三甲基戊烷
C. 2,2,4-三甲基戊烷 D. 正庚烷

(5) 下列化合物沸点最低的是_____。

- A. 2-甲基己烷 B. 3,3-二甲基戊烷
C. 癸烷 D. 3-甲基辛烷

(6) 2-甲基丁烷在室温下光照溴代, 生成产物相对含量最高的是_____。

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

【解题思路】

烷烃所涉及的仅是 C—C 和 C—H, 化学性质相对稳定, 主要的一类反应是卤代反应, 属自由基反应。因此解答本题主要从以下 3 方面考虑:

(1) 自由基的稳定性, 一般是叔碳自由基 > 仲碳自由基 > 伯碳自由基。

(2) 分析伯、仲、叔、季碳原子及伯、仲、叔氢。分子中有多少种不同的氢, 相应地就可能生成多少种一卤代物。氢越活泼, 越容易被取代, 卤代物的产量就越高。

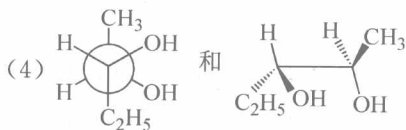
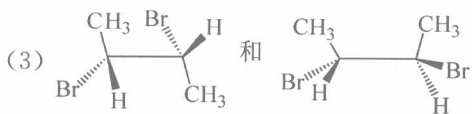
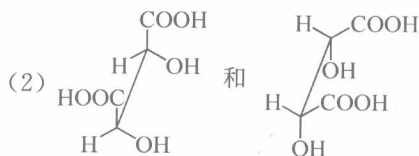
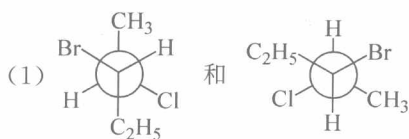
(3) 影响熔点、沸点的主要因素有哪些? 对于烷烃主要是相对分子质量及支链多少, 支链越多, 沸点越低; 分子的对称性好, 熔点高。

【参考答案】

(1) 最稳定的自由基是 B, 最不稳定的自由基是 A

(2) D (3) B (4) C (5) B (6) B

2-4 判断下列各组构象是否相同?



【解题思路】

碳碳单键旋转引起构象变化,如果一种构象变为另外一种构象不涉及碳碳单键旋转,则两种构象为同一构象;反之,如果一种构象变为另外一种构象过程涉及碳碳单键旋转,则为不同构象。

【参考答案】

- (1) 相同(均为对位交叉构象) (2) 相同(均为全重叠构象)
(3) 不同 (4) 相同

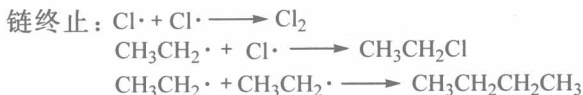
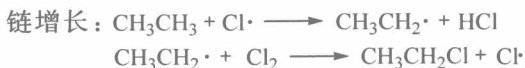
2-5 写出下列反应的机理:

**【解题思路】**

烷烃的卤代反应是自由基反应,包括链引发、链增长、链终止3个阶段。链引发阶段是产生自由基的阶段。由于键的均裂需要能量,所以链引发阶段需要加热或光照。链增长阶段是由一个自由基转变成另一个自由基的阶段,犹如接力赛一样,自由基不断地传递下去,像一环接一环的链,所以称为链反应。链终止阶段是自由基消失的阶段。自由基两两结合成键,所有的自由基都消失了,自由基反应也就终止了。

【参考答案】

链引发、链增长、链终止3个阶段过程如下:

**【相关题目】**

解释甲烷氯化反应中观察到的下列现象:

- (1) 甲烷和氯气的混合物可以在室温下和黑暗中长期保存而不起反应
(2) 将氯气先用光照,然后再迅速在黑暗中与甲烷混合,可以得到氯化产物
(3) 在黑暗中将甲烷和氯气的混合物加热到 250°C ,可以得到氯化产物
(4) 将氯气光照后在黑暗中放置一段时间再与甲烷混合,不发生氯化反应
(5) 将甲烷光照后在黑暗中与氯气混合,不发生氯化反应。

2-6 某烷烃的相对分子质量为72,进行氯代反应时:

- (1) 只得到1种一氯代产物 (2) 得到3种一氯代产物
(3) 得到4种一氯代产物 (4) 只得到2种二氯代产物

试写出这些烷烃的构造式。

【解题思路】

根据相对分子质量计算分子式为 C_5H_{12} ,再从给出的化学信息,找出突破口,确定化合物的分子结构。

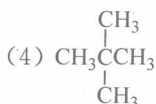
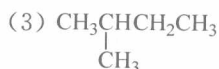
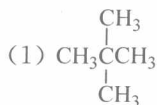
- (1) 只得到1种一氯代产物,说明分子中只有1种氢原子,分子高度对称,应为新戊烷;
(2) 得到3种一氯代产物说明分子中有3种氢原子,应为正戊烷;

(3) 得到 4 种一氯代产物说明分子中有 4 种氢原子, 应为异戊烷;

(4) 只得到 2 种二氯代产物显然只有新戊烷才符合要求。

【参考答案】

各化合物的构造式如下:



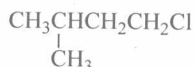
*2-7 RCl 在乙醚溶液中与 Li 反应生成 RLi, 后者与水作用得到异戊烷。RCl 与 Na 作用得到 2,7-二甲基辛烷。试推出 RCl 的结构并写出上述各步反应方程式。

【解题思路】

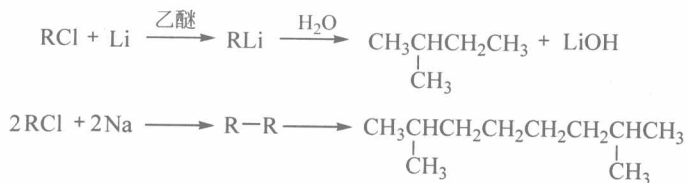
在这类推断结构的题目中, 要特别注意异戊烷及 2,7-二甲基辛烷这两个产物, 它提供了 R 的基本骨架。RCl 与 Na 作用得到偶联产物 R-R, 俗称为武慈反应, 不过产率低, 少用。

【参考答案】

RCl 的结构为:



反应方程式如下:



2-8 将下列化合物按沸点由高到低排列成序(不要查表):

A. 3,3-二甲基戊烷

B. 正庚烷

C. 2-甲基庚烷

D. 正戊烷

E. 2-甲基己烷

【解题思路】

总的来说, 影响化合物沸点的因素有以下 4 种: 相对分子质量、碳链的结构——直链与支链、分子的极性以及分子中是否存在氢键。本题各化合物均为烷烃, 故影响沸点的因素主要考虑相对分子质量与碳链结构。除低级烷烃外, 分子中每增加一个 $-\text{CH}_2-$, 沸点升高 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 。具有相同原子数而不同结构的烷烃, 支链多, 则沸点下降。环烷烃密度大, 熔点、沸点较相应的烷烃高。综合上述因素, 可得出以下结论。

【参考答案】

依题意, 各化合物的沸点高低排列如下:



【相关题目】

(1) 按沸点高低排序:

A. 己烷

B. 3-甲基戊烷

C. 丁烷

D. 2-甲基丁烷

E. 2,3-二甲基丁烷

F. 环己烷

(2) 按沸点高低排序:

A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ B. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ C. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

(3) 如何解释戊烷各异构体的熔点、沸点的排列次序?

正戊烷	异戊烷	新戊烷
沸点: 36°C	28°C	9.5°C
熔点: -130°C	-160°C	-17°C

2-9 为什么凡士林在医药上可用做软膏的基质?

【解题思路】

解答这一问题必须了解凡士林是什么,它能否对人体皮肤无害,又必须不与软膏中的药物起化学反应。能符合上述要求,便可作为软膏的基质。

【参考答案】

凡士林(vaseline)为一种脂状石油产品,是液体石蜡和固体石蜡的混合物,其化学组成为 $\text{C}_{18}\sim\text{C}_{22}$ 的烷烃,性质稳定,不易被皮肤吸收,对人体无害,也不与软膏中的药物起化学反应,故常用做软膏的基质。

【相关题目答案】**2-5**

(1) 从卤代反应机理可知,氯气需要加热或光照,才能生成氯自由基,再与甲烷起反应,故在室温下和黑暗中均不反应。

(2) 因光照可生成氯自由基,若迅速与甲烷混合,可得到氯化产物。

(3) 因加热到 250°C ,已可使氯气断裂生成氯自由基,故可以得到氯化产物。

(4) 已生成的氯自由基不稳定,在黑暗中放置一段时间,氯自由基相互碰撞结合成稳定的氯气,再与甲烷混合,也不反应。

(5) 甲烷的 C-H 键能高,光照不生成甲基自由基,故不发生氯代反应。

2-8(1) $\text{F} > \text{A} > \text{B} > \text{E} > \text{D} > \text{C}$ (2) $\text{C} > \text{A} > \text{B} > \text{D}$

(3) 沸点: 正戊烷 > 异戊烷 > 新戊烷

熔点: 新戊烷 > 正戊烷 > 异戊烷

理由是同碳原子数的烷烃,支链越多,分子间越不能靠近,作用力减弱,沸点降低。而熔点则与分子的对称性及晶格有关,尽管新戊烷的支链多,但其对称性好,故熔点最高。