

Organic Organic Chemistry



高等学校理工类课程学习辅导书

有机化学 水平测试题解

(第二版)

主编 吴百乐 刘晓冬



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

Organic Organic Chemistry



高等学校理工类课程学习辅导书

有机化学水平测试题解

Youji Huaxue Shuiping Ceshi Tijie

(第二版)

主编 吴百乐 刘晓冬

编者 褚安群 邢笔 画为厚

于国泉 (南开大学)

冯骏材 (南京大学)

龙跃 (郑州大学)

叶蕴华 (北京大学)

刘晓冬 (吉林大学)

吴百乐 (浙江大学)

张喜轩 (中国医科大学)

张雁冰 (郑州大学)

贺欣 (大连医科大学)

路平 (武汉大学)



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是魏俊杰、刘晓冬主编的《有机化学》(第二版)的配套参考书。全书分为两部分。第一部分是《有机化学》(第二版)各章问题解答和习题解答;第二部分是6套水平测试题及解答,这些水平测试题精选自各参编学校的最新有机化学全真试卷,保留了各校教学的特点,题型、题量和内容要求有所不同。学生可用这6套水平测试题进行自测。

本书适合作长学制医学、五年制医学、药学、生物类专业学生的学习指导书,也可供相关专业教师教学参考之用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学水平测试题解 / 吴百乐, 刘晓冬主编.
— 2版. — 北京: 高等教育出版社, 2012.3
ISBN 978-7-04-034342-7

I. ①有… II. ①吴… ②刘… III. ①有机化学—高等学校—题解 IV. ①062-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第014869号

策划编辑 郭新华 责任编辑 曹 瑛 封面设计 于文燕 版式设计 马敬茹
插图绘制 杜晓丹 责任校对 金 全 数字印刷 数字印刷

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 三河市骏杰印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 11
字 数 260千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

地址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
版 次 2003年12月第1版
2012年3月第2版
印 次 2012年3月第1次印刷
定 价 15.60元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 34342-00

第二版前言

本书是魏俊杰、刘晓冬主编的《有机化学》(第二版)的配套用书,可作为长学制医学、五年制医学、药学、生物类专业基础有机化学学习阶段的教学参考书。

本书编写宗旨同第一版,望读者通过问题、习题和结业性测试题的解题训练,巩固有机化学知识,提高自身有机化学水平。

全书分为两部分。第一部分是《有机化学》(第二版)各章问题解答和习题解答。由于教材从第一版的 22 章整合为第二版的 17 章,本书的修订也作相应的调整,各章问题解答和习题解答都由各编写教材的教师完成。解答仅起核对作用,不是唯一的,也不一定是最好的,读者还可以进一步推敲。第二部分是 6 套水平测试题及其解答。这些水平测试题精选自各参编学校的最新有机化学全真试卷,保留了各校教学的特点,题型、题量和内容要求有所不同。通过对这些水平测试题的练习,学生可以进一步领会有机化学课程的基本要求,测试自己掌握有机化学知识的程度。

在本书即将出版之际,我们对各参编院校的领导所给予的支持表示衷心的感谢。

感谢高等教育出版社岳延陆编审、郭新华编辑和曹瑛编辑对本书出版的鼓励和支持。

感谢曾参加第一版编写工作的所有作者。

本书在编写过程中,参考了大量国内外有机化学专家、学者的文献资料,在此深表谢意。

由于水平有限,疏漏之处在所难免,恳请读者和同行不吝赐教。

编者

2011 年 10 月

第一版前言

本书是魏俊杰主编《有机化学》(七、八年制医学类专业用)的配套教学辅助教材,也可作为五年制医学、生物学、药学类各专业基础有机化学学习阶段的教学参考书。

有机化学是一门基础课,在基础课学习阶段,通过做一定数量的习题,对保证掌握和运用所学知识是非常有好处的,为此编写了这本《有机化学水平测试题解》。所谓“水平”,是指在有机化学学习进程中不同阶段的应有“水准”。

本书包括《有机化学》教材中的全部问题与习题解答,具有良好的导向性,富有思考性。章后习题随着章次的延伸,不断加宽加深。对绝大多数的章后习题做了适当的补充,以使进一步深造的学生得到更有效的训练。此外还分别编有若干套阶段性测试题和结业性测试题,其题型在多样化、内容难易程度、考查能力层次等方面都做了合理的匹配,目的是逐渐加大试题的知识覆盖面,考核学生对所学知识的掌握情况和综合运用能力,达到应有的教学水平。从书中各章的“问题”到“结业性测试题”是逐渐深化的全程跟踪考核过程,为教学进程中不同阶段的自检提供了方便。

本书有相对的独立性,每道题都重新单独列题,因此,也可在教学或自学中单独使用。每道题的题解详尽程度因题意不同而异,多数题力求详解,从题解中得到启迪。即使某些答案并不一定是唯一的和最佳的,或许也会在解题思路和解题步骤上给学习者以补充和参考,以达解题的完美境地。

本书是多所大学诸多资深教授合作完成的,营造了令人鼓舞的校际多元文化氛围。在编写中不过分强求格局上的统一,注重保持各位教授的命题风格特点,有利于对学生适应能力的培养。

衡量学生对一门课程学习得如何的最重要的标志就是考核他们运用所学理论知识去解决问题的实际能力。试题是通向掌握和运用理论知识的桥梁,尤其是基础课。只有通过大量习题训练,才能逐渐对本门课程的体系和知识结构形成逻辑思维过程,达到理想的彼岸。这一点,对任何一个好学生来说也不例外。通过做题有助于学习者反复巩固理论知识,使所学知识逐渐趋于网络化,直至成为永久性知识。虽然读“题解”不乏也是一种学习方式,但从“解题”的真正目的含义和学习效果考虑,则更应倡导首先自己认真做题,然后再看解答。

在本书即将出版之际,我们向吉林大学教务处和化学学院对本书的大力支持及各参编院校的通力合作致以崇高的敬意和衷心的感谢。

感谢高等教育出版社高等理工分社化学部主任岳延陆编审对本书的编写和出版所给予的热情指导。

编写中参阅和借鉴了国内外有关教材和习题集,在此谨致谢忱。

我们深知编写一本好的“题解”并非易事,虽精心工作,力求少留遗憾,但仍会有违夙愿之处,恳请广大同道和读者批评指正。

魏俊杰 刘晓冬

2003年6月

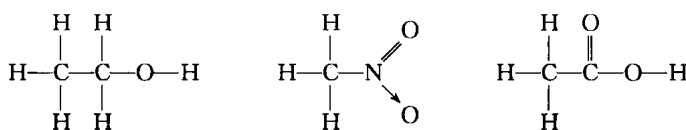
目 录

第一章 绪论	1	习题解答	79
问题解答	1	第十二章 胺	86
习题解答	2	问题解答	86
第二章 烷烃和环烷烃	5	习题解答	86
问题解答	5	第十三章 杂环化合物	92
习题解答	7	问题解答	92
第三章 有机化合物结构分析方法	12	习题解答	94
问题解答	12	第十四章 糖类	99
习题解答	15	问题解答	99
第四章 对映异构	23	习题解答	101
问题解答	23	第十五章 氨基酸、肽与蛋白质	109
习题解答	24	问题解答	109
第五章 不饱和烃	28	习题解答	112
问题解答	28	第十六章 核酸	118
习题解答	32	问题解答	118
第六章 卤代烃	38	习题解答	119
问题解答	38	第十七章 甾族和萜类化合物	121
习题解答	40	问题解答	121
第七章 芳香化合物	46	习题解答	122
问题解答	46	结业性测试题一	127
习题解答	47	结业性测试题一参考答案	133
第八章 醇酚醚	54	结业性测试题二	136
问题解答	54	结业性测试题二参考答案	139
习题解答	55	结业性测试题三	142
第九章 醛酮醌	62	结业性测试题三参考答案	147
问题解答	62	结业性测试题四	149
习题解答	65	结业性测试题四参考答案	153
第十章 羧酸和取代羧酸	73	结业性测试题五	157
问题解答	73	结业性测试题五参考答案	160
习题解答	74	结业性测试题六	163
第十一章 羧酸衍生物	78	结业性测试题六参考答案	166
问题解答	78		

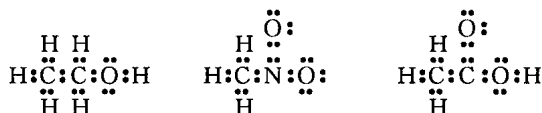
第一章 绪 论

问 题 解 答

问题 1-1 将下列凯库勒结构式改写成路易斯结构式。



解:

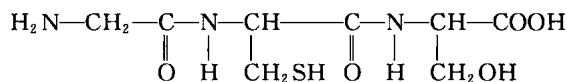


问题 1-2 分别写出 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 和 CH_3Cl 分子中各原子间是如何成键的。

解: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$: 4 个 $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}_{1s}$ σ 键, 1 个 $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ σ 键, 1 个 $\text{C}_{2p}-\text{C}_{2p}$ π 键。

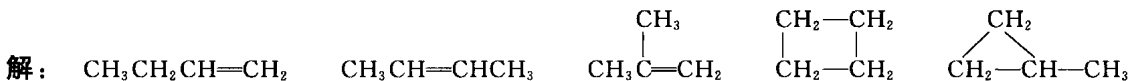
CH_3Cl : 3 个 $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}_{1s}$ σ 键, 1 个 $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{Cl}_{3p}$ σ 键。

问题 1-3 指出化合物中的官能团和特征化学键。



解: 官能团有 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$; 特征化学键是 $-\text{CONH}-$ 。

问题 1-4 写出分子式为 C_4H_8 的可能结构, 并指出它们互为什么异构关系(不包括构象异构)。



它们互为构造异构。其中 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 还存在两个构型异构。每个结构式中还存在构象异构。

问题 1-5 有机酸碱理论中的质子理论与电子理论有什么区别?

解: 在概念上, 布朗斯台德酸和路易斯酸的意义是不同的。布朗斯台德的质子理论认为能给出质子的才是酸, 所以 CH_3COOH 因能给出质子, 是酸, 而 Br^+ 、 Ag^+ 、 BF_3 等因不能给出质子, 不属于酸。路易斯电子理论则认为能接受电子的都是酸, 因此, CH_3COOH 因不能接受电子, 不是酸, 而 Br^+ 、 Ag^+ 、 BF_3 等因能接受电子, 都属于酸。但布朗斯台德碱和路易斯碱的概念基本上是一致的, 只是后者包含的范围更宽。因此总体上看, 路易斯酸碱理论是更为广义的酸碱理论, 在

有机反应中也用得更多。

习 题 解 答

1. 什么是有机化合物?

解: 有机化合物就是含碳化合物。绝大多数都含有碳和氢,除此以外还常含有氧、氮、卤素、硫和磷等其他元素。

2. 简述碳原子的 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化的含义和特征。

解: 碳原子的 sp^3 杂化是指最外层电子构型由 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ 转变为 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, 然后由一个 $2s$ 轨道与三个 $2p$ 轨道线性组合成四个等同的新的原子轨道, 这新的原子轨道称 sp^3 杂化轨道。其特征是四个 sp^3 杂化轨道的对称轴指向正四面体的四个顶点, 对称轴之间的夹角为 $109^\circ 28'$, 碳原子位于正四面体的中心。

碳原子的 sp^2 杂化是由一个 $2s$ 轨道与两个 $2p$ 轨道线性组合成三个等同的新的原子轨道, 这新的原子轨道称 sp^2 杂化轨道。其特征是三个 sp^2 杂化轨道的对称轴指向正三角形的三个顶点, 碳原子位于正三角形的中心, 对称轴之间的夹角为 120° 。没有参与杂化的一个 p 轨道垂直于三个 sp^2 杂化轨道对称轴所在的平面。

碳原子的 sp 杂化是由一个 $2s$ 轨道与一个 $2p$ 轨道线性组合成两个等同的新的原子轨道, 这新的原子轨道称 sp 杂化轨道。其特征是两个 sp 杂化轨道的对称轴在一条直线上, 对称轴之间的夹角为 180° 。没有参与杂化的两个 p 轨道互相垂直, 且都垂直于 sp 杂化轨道对称轴。

3. 什么是碳-碳 σ 键、碳-碳 π 键? 定性比较它们的键能有什么不同。

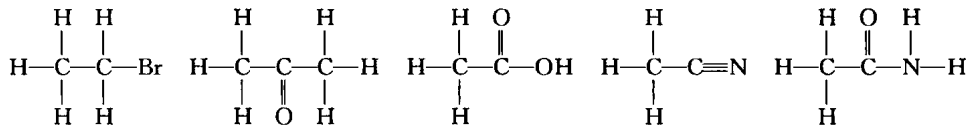
解: 由两个原子的原子轨道重叠成键后的电子云围绕键轴对称分布, 这样生成的键称为 σ 键。重叠成键的两原子轨道可以是 s 轨道与 s 轨道、 p 轨道或杂化轨道的正面重叠; p 轨道与 p 轨道或杂化轨道的正面重叠; 杂化轨道与杂化轨道的正面重叠。

由两个原子的原子轨道重叠成键后的电子云分布键轴上下, 这样生成的键称为 π 键。常见的 π 键是由没有参与杂化的 p 轨道侧面重叠而成的。

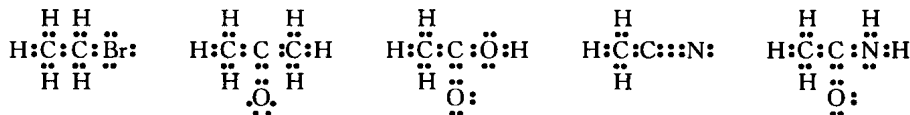
由于 σ 键是原子轨道正面重叠而生成的键, 而 π 键是 p 轨道从侧面重叠而生成的键, 所以前者重叠程度比后者好, 因此 σ 键的键能比 π 键的键能大。

4. 写出 CH_3CH_2Br 、 CH_3COCH_3 、 CH_3COOH 、 CH_3CN 、 CH_3CONH_2 的凯库勒结构式和路易斯结构式。

解: 凯库勒结构式:



路易斯结构式:

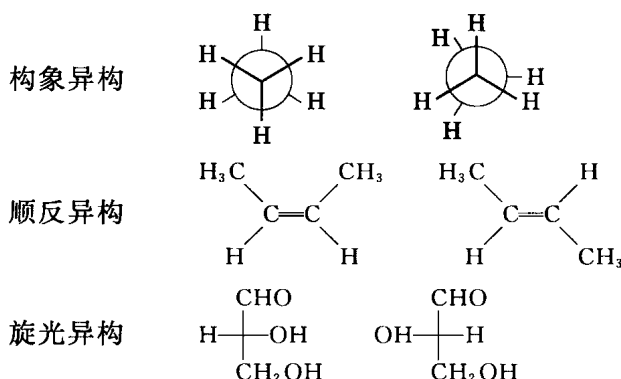


5. 什么是同分异构现象? 同分异构分为哪两类? 试分别举例说明。

解: “分子组成相同, 结构不同”的现象, 称为同分异构现象(简称同分异构或异构现象)。这些物质之间互称为同分异构体。如组成为 C_2H_6O 的同分异构体有 CH_3CH_2OH 和 CH_3OCH_3 。

同分异构分为构造异构和立体异构: 由于原子(或基团)的连接次序不同(包括碳架不同、官能团不同、官能团位置不同)而产生的异构称为构造异构。如 $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 和 $CH_3CH(CH_3)CH_3$ 为碳架不同的同分异构体, CH_3CH_2OH 和 CH_3OCH_3 为官能团不同的同分异构体, $CH_3CH_2CH=CH_2$ 和 $CH_3CH=CHCH_3$ 为官能团位置不同的同分异构体。

分子的构造相同, 因组成分子的原子(或基团)在空间的排列不同(包括顺反异构、旋光异构、构象异构)而产生的异构称为立体异构。如:



6. 有机化合物有哪几种主要的分类方法?

解: 有机化合物主要有按碳架特征分类和按官能团不同分类两种方法。

7. 简述共价键的几种断裂方式, 分别说明其特点。

解: 共价键的断裂分为均裂和异裂两种方式。均裂的特点是产生自由基; 异裂的特点是产生正离子和负离子。

8. 什么是路易斯酸和路易斯碱? 有什么特点?

解: 路易斯酸是电子的接受体, 路易斯碱是电子的给予体。缺电子的离子或分子, 如 H^+ 、 Br^+ 、 $AlCl_3$ 、 BF_3 等都是路易斯酸。富电子的离子或分子, 如 OH^- 、 CN^- 、 ROH 、 RNH_2 等都是路易斯碱。

9. 已知氨分子(NH_3)中, $\angle HNH = 107.9^\circ$, 试指出氮原子的杂化状态。

解: 键角($\angle HNH = 107.9^\circ$)接近于 $109^\circ 28'$, 所以氮原子为 sp^3 杂化。

10. 在甲醛 $\left[\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ H \end{array} \right]$ 分子中, $\angle HCO = 121.7^\circ$, $\angle HCH = 116.5^\circ$, 试回答下述问题:

(1) 指出碳原子的杂化状态。

(2) 指出碳-氧双键的共价键类型。

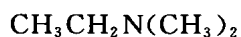
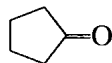
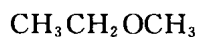
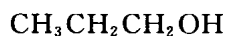
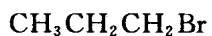
解: (1) 键角接近 120° , 所以甲醛中碳原子为 sp^2 杂化。

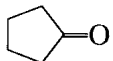

(2) 碳-氧双键中一个为 σ 键($C_{sp^2}-O_{sp^2}$), 另一个为 π 键($C_{2p}-O_{2p}$)。

11. 指出 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ 分子中各碳原子的杂化状态。

解：上述分子中碳原子从左向右分别为 sp^3 、 sp^2 、 sp 和 sp^2 杂化。

12. 找出下列化合物中的官能团，指出它们属于哪一类化合物。



解：	化合物	官能团	化合物分类
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	—Br	卤代烃
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—OH	醇
	CH_3COOH	—COOH	羧酸
	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	—COOR	酯
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$	C—O—C	醚
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	—CN	腈
			酮
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	—NR ₂	胺

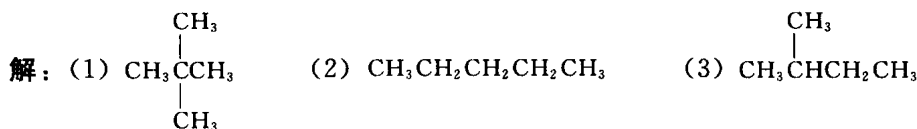
(南京大学 冯骏材)

第二章 烷烃和环烷烃

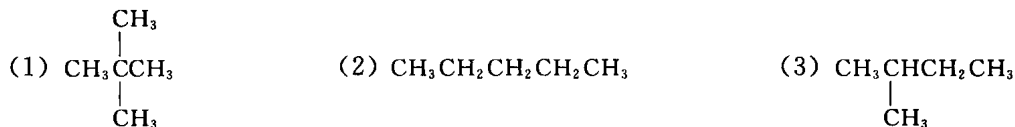
问题解答

问题 2-1 写出符合下列条件的 C_5H_{12} 的结构式：

- (1) 只含有伯氢原子。
- (2) 只含有伯氢和仲氢原子。
- (3) 含有一个叔氢原子。

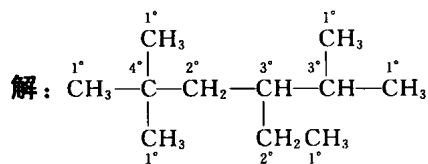


问题 2-2 用系统命名法写出下列化合物的名称：

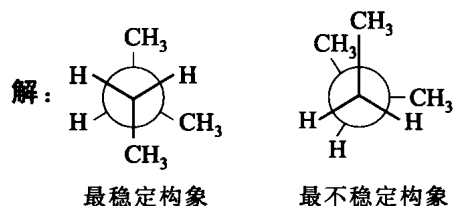


解：(1) 2,2-二甲基丙烷 (2) 正戊烷 (3) 2-甲基丁烷

问题 2-3 写出 2,2,5-三甲基-4-乙基己烷的结构式,并指出各碳原子的类型。



问题 2-4 画出 2-甲基丁烷中围绕 C_2-C_3 键旋转的最稳定构象和最不稳定构象(以 Newman 投影式表示)。



问题 2-5 推测下列各对化合物中哪一个具有较高沸点,哪一个具有较高熔点。

- (1) 庚烷与 3,3-二甲基戊烷
- (2) 2,3-二甲基己烷与 2,2,3,3-四甲基丁烷

解：(1) 庚烷有较高的沸点,3,3-二甲基戊烷有较高的熔点。

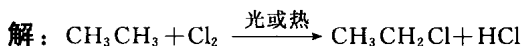
(2) 2,3-二甲基己烷有较高的沸点,2,2,3,3-四甲基丁烷有较高的熔点。

问题 2-6 乙烷氯代反应机理与甲烷氯代反应机理相似(键能数据参见主教材表 1-2)。

(1) 写出乙烷氯代反应的链引发、链增长、链终止各步的反应式。

(2) 计算链增长一步的 $\Delta_r H_m$ 值。

(3) 试说明该反应不太可能按 $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{Cl}$ 方式进行的原因。



(1) 链引发: $\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{光或热}} \text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot$

链增长: $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_3\text{CH}_3 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{HCl}$

$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$

链终止: $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$

$\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{Cl}_2$

$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

(2) 链增长第一步: $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_3\text{CH}_3 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{HCl}$

解离能: $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H} \quad 410.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{H}-\text{Cl} \quad 431.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta H = 410.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 431.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -21.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

链增长第二步: $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$

解离能: $\text{Cl}-\text{Cl} \quad 242.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Cl} \quad 340.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta H = 242.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 340.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -98.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

链增长第一步: $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_3-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{Cl} + \cdot\text{CH}_3$

解离能: $\text{CH}_3-\text{CH}_3 \quad 367.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{CH}_3-\text{Cl} \quad 351.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta H = 367.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 351.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = +16.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

随着 C—C 键的断裂和 C—Cl 键的生成,产物的能量比反应物的高 $16.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,活化能太大,是吸热反应,中间体 $\cdot\text{CH}_3$ 较 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ 难生成。也由于 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ 较 $\cdot\text{CH}_3$ 稳定,因此,该反应不太可能按 $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{Cl}$ 方式进行。

问题 2-7 2,3-二甲基丁烷和磺酰氯的混合物在光照下生成 38% 的 2,3-二甲基-1-氯丁烷和 62% 的 2,3-二甲基-2-氯丁烷,计算叔氢原子和伯氢原子氯代的相对反应活性之比。

解: 叔氢原子和伯氢原子的相对反应活性之比为

$$3^\circ\text{H}/1^\circ\text{H} = (62/2) : (38/12) \approx 10 : 1$$

问题 2-8 将下列自由基按稳定性大小排列成序:

(1) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$

(2) $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}_3$

(3) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$

解: $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}_3 > (\text{CH}_3)_2\text{CH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3 > (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$

问题 2-9 写出下列化合物的优势构象:

(1) 反-1-乙基-3-异丙基环己烷

(2) 反-1-甲基-4-溴环己烷

5. 指出化合物 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{CH}$ 中包含几个 1° 氢、 2° 氢和 3° 氢原子。

解：9 个 1°H ，6 个 2°H 和 1 个 3°H 。

6. 元素分析得知含碳 84.6%、含氢 15.4%，相对分子质量为 156 的烷烃分子中，所有的氢原子都是等性的。写出该烷烃的结构式并用系统命名法命名。

解：分子式： $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ 结构式：
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_3\text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3\text{CH}_3\text{CH}_3 \end{array}$$

2,2,3,3,4,4-六甲基戊烷

7. 将下列化合物按沸点降低依次排列：

- (1) 辛烷 (2) 3-甲基庚烷 (3) 2,3-二甲基戊烷
(4) 己烷 (5) 2,2,3,3-四甲基丁烷 (6) 2-甲基己烷

解：(1) > (2) > (5) > (6) > (3) > (4)

8. C_6H_{14} 的哪种结构能满足下列要求？

- (1) 2 个一元溴代产物
(2) 3 个一元溴代产物
(3) 4 个一元溴代产物
(4) 5 个一元溴代产物

解：(1)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

(3)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

(4)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

9. 试解释甲烷氯代反应观察到的现象：

- (1) 甲烷和氯气的混合物，在室温下黑暗处长期放置不起反应。
(2) 将氯气先用光照射，然后迅速在黑暗中与甲烷混合能得到氯代产物。
(3) 在黑暗中，甲烷与氯气的混合物加热到 250°C 以上能得到氯代产物。
(4) 氯气用光照射后，在暗处放置一段时间再与甲烷混合，不发生氯代反应。
(5) 先用光照射甲烷，再立即与氯气在黑暗中混合不发生反应。
(6) 甲烷和氯气在光照射下立即反应，光照停止，反应变慢但反应并未立即停止。

解：(1) 烷烃氯代需光照或加热到 250°C 以上才能进行反应。

(2) 光照后氯气分解产生自由基。

(3) 加热到 250°C 以上氯分子均裂产生自由基。

(4) 光照后分解产生的自由基放置一段时间，自由基相互作用生成氯气分子。

(5) 只有氯气光照或加热到 250 °C 以上时才能进行反应。

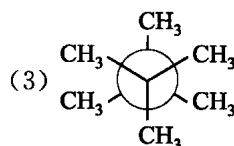
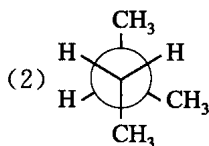
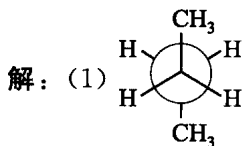
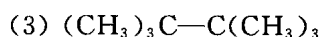
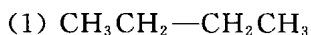
(6) 光照停止, 但自由基已经产生, 链增长能够进行, 伴随着链终止的发生, 自由基不断减少, 反应速率变慢, 但不会立即停止。

10. 写出异丁烷和正丁烷二元氯代产物的可能结构式。

解: 异丁烷二元氯代产物: $\text{CHCl}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CHCH}_3$, $\text{CH}_2\text{ClCCl}(\text{CH}_3)_2$

正丁烷二元氯代产物: $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_3$ (\pm), $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CHClCHClCH}_3$ (\pm) (meso)

11. 画出下列化合物最稳定构象的 Newman 投影式(只考虑围绕标示出的化学键的旋转):



12. 写出下列化合物最稳定的构象:

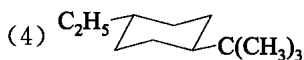
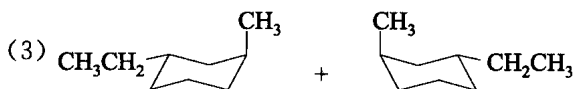
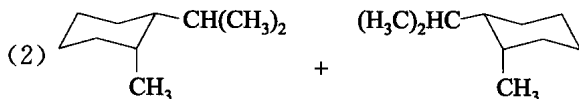
(1) 异丙基环己烷

(2) 顺-1-甲基-2-异丙基环己烷

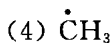
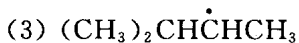
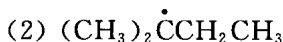
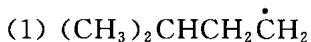
(3) 反-1-甲基-3-乙基环己烷

(4) 反-1-乙基-4-叔丁基环己烷

解: (1)



13. 将下列自由基按稳定性从大到小的次序排列:



解: (2) > (3) > (1) > (4)

14. 环己烷处椅型构象, 取代基位于 e 键时能量较低, 但如何解释以下现象?

(1) 1,3-环己二醇中, 两羟基处在 a 键时能量较低。

(2) 1,4-环己二醇中, 六元环处船型构象要比处椅型构象能量低。

(3) 顺-1,3-二叔丁基环己烷和反-1,4-二叔丁基环己烷以椅型构象存在, 但反-1,3-二叔丁基环己烷却不以椅型构象存在。

(4) 一些 β -取代乙醇 $\text{GCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($\text{G}=\text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$) 的邻位交叉式构象最稳定。

(5) 反-1,2-二甲基环己烷以 90% 的 ee 型取代构象存在, 而反-1,2-二溴环己烷以等量的 ee 型和 aa 型构象存在。

解：(1) 因 1,3 位的羟基处在 α 键时, 两羟基相互可形成氢键。

(2) 同(1), 船型构象能形成氢键, 所以稳定。

(3) 顺-1,3-二叔丁基环己烷和反-1,4-二叔丁基环己烷在椅型构象中, 两个叔丁基处在 e 键上, 而反-1,3-二叔丁基环己烷在椅型构象中, 总有一个叔丁基处在 α 键上。所以张力太大要以船型构象存在。

(4) 在邻位交叉式构象中, G 与羟基可形成氢键。

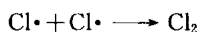
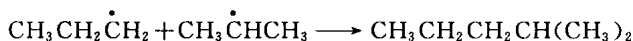
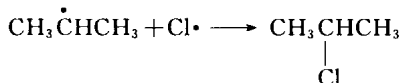
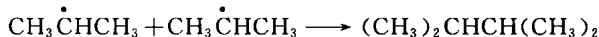
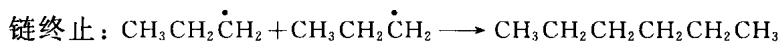
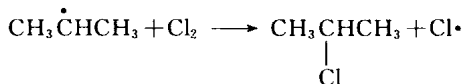
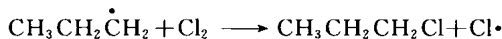
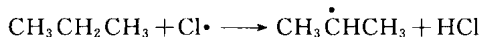
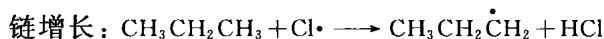
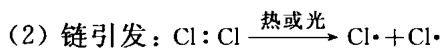
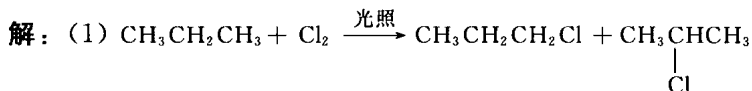
(5) 因两个溴原子之间存在偶极-偶极相互作用, 使反-1,2-二溴环己烷 ee 型构象存在一定的排斥力, 因而 aa 型构象的比例增加, 所以反-1,2-二溴环己烷以几乎等量的 ee 型和 aa 型构象存在。

15. 丙烷与氯气在日光作用下, 生成 1-氯丙烷(43%) 和 2-氯丙烷(57%)。试回答下列问题:

(1) 写出其反应式。

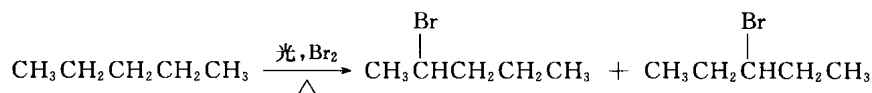
(2) 该反应的反应机理。

(3) 各级氢的相对反应活性。



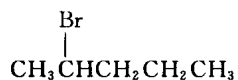
(3) $2^\circ\text{H}/1^\circ\text{H} = (57/2) : (43/6) \approx 4 : 1$

16. 解释下列反应得此两个产物的原因, 并估计哪一个产物较多。

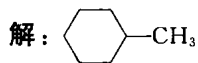


解: 溴化的选择性较高, 主要是 2°H 反应。在分子中有两种 2°H , C_2 、 C_4 上的 2°H 是等同的, 共

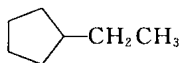
有 4 个; C_3 上的 $2^\circ H$ 只有两个。因此 C_2, C_4 上的 $2^\circ H$ 反应机会多, 较多的产物为



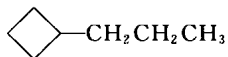
17. 某化学式为 C_7H_{14} 的饱和烃, 只含一个一级碳原子, 写出该化合物的所有构造式并命名之。



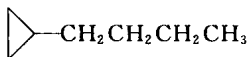
甲基环己烷



乙基环戊烷



正丙基环丁烷



正丁基环丙烷

(郑州大学 龙 跃)