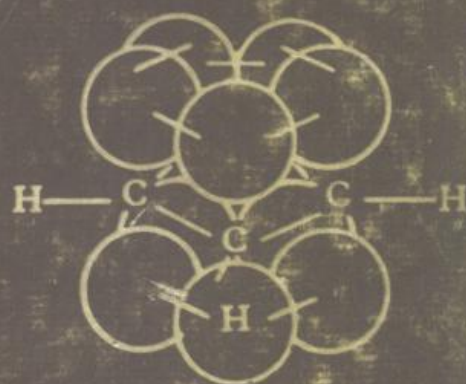


[美] R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

有机化学学习指导



科学出版社

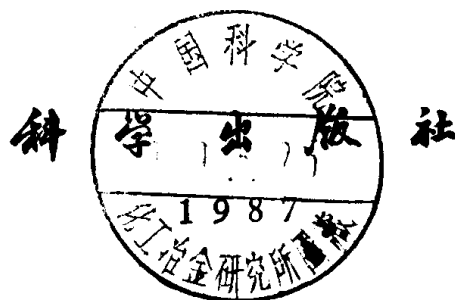
54.5
463.1

有机化学学习指导

[美] R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

复旦大学化学系有机化学教研组 译

zk542/11



内 容 简 介

本书是为配合学习 R.T.莫里森等著的《有机化学》一书而编的指导书,不但对原书中所有问题和习题作了详细解答,而且更重要的是向读者提供了如何思考问题、分析问题和解决问题的方法,并对一些较为重要和难度较大的问题列出了参考文献,以供读者进一步学习。本书对学习《有机化学》极有帮助。

本书对高校师生、科技人员是一本极好的教科书和参考书。

R. T. Morrison, R. N. Boyd

STUDY GUIDE TO ORGANIC CHEMISTRY

3rd ed.

Allyn and Bacon, 1975

有机化学学习指导

[美] R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

复旦大学化学系有机化学教研组 译

责任编辑 刘培文

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987 年 9 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1987 年 9 月第一次印刷 印张: 32 1/2

印数: 精 1—2,500 插页: 精 2

平 1—6,500 字数: 765,000

统一书号: 13031·3579

本社书号: 4217·13—4

定价: 布脊精装: 9.10 元
平 装: 7.60 元

译者前言

《有机化学学习指导》是为配合学习 R. T. 莫里森和 R. N. 博伊德合著的《有机化学》一书(复旦大学化学系有机化学教研组译,科学出版社,1980年出版)而编的指导书,不仅对原书中的问题和习题提供了详细答案,而且更重要的是向读者指出了如何思考问题、分析问题和解决问题的方法。书中对一些较为重要和难度较大的题目还给出了详细解答,并附有原始参考资料,以供读者进一步深入学习之用。有关波谱学问题,除了解析图谱外,书末还附有标注谱图,以供读者参考。因此,本书对学习有机化学是一本很好的参考书。

在翻译过程中,我们力求做到文字通顺,符合原意。人名、地名除常见者外,一律采用英文,以便于读者查阅有关资料。科技术语及化合物命名尽量按中国科学院编译出版委员会名词室所编的《化学化工词汇》等,但对其中一些已陈旧的译名(例如 mole 以前译为克分子,现改译为摩尔)以及国际上已改动的命名法[例如 butadiene-(1,3)改为 1,3-butadiene 等],均按目前国内外的新规定翻译。对于目前尚无标准译法的新名词或术语,在首次出现时一律在译文后加注原文。本书各章标题与《有机化学》的相同,不再列出目录。

本书翻译工作是在徐积功教授指导下进行的,参加翻译工作的有:徐积功、吴家骏、谷珉珉、黄乃聚、陈国斌、姚子鹏、张秀月、邵秋宜、陆菊明等。由谷珉珉、吴世晖校阅。

在翻译过程中,校内外很多同志给予了鼓励与支持,并提出了不少宝贵意见,在此一并致谢。

致 读 者

此刻,当你面对着教科书中大量不熟悉的内容时,你必定想要知道:“我怎样才能了解这一切呢?”

最好的方法是做习题:第一,可以知道你是否理解了已经学过的一些事实和原理;第二,这是更重要的,是学会如何象一个有机化学家那样实际应用这些化学知识。

应该给你自己安排一定的时间来做每一个习题,不要轻易放弃它们。重读一下教科书中的有关部分,认真思考每个习题。并且用纸和笔真正地做一下习题。

只有在你已经做完了这些以后,你才可用这本学习指导来核对你的答案。假如你的思路是对的,那就很好。假如你的思路错了,应力图找出错在哪里。然后仔细地看一看解答,以了解下一次你应该如何着手做这类习题。

你必须学会如何应用你新学到的有机化学知识,并且学会如何来迫使你这样做。你必须试着解答难题,当然不可能总是成功的,但是,你可以从成功中学到东西,也可以从失败中学到东西。

对有些答案,我们给出了有关的参考文献。你并不需要阅读所有这些文章,甚至一篇不看也行。但是假如某个课题引起了你的兴趣,你就不妨仔细读一读它们。无论如何,应该读一读这些文章中的一篇,或二篇,或三篇,你就能切实地了解到作为任何科学基础的实验工作的性质。

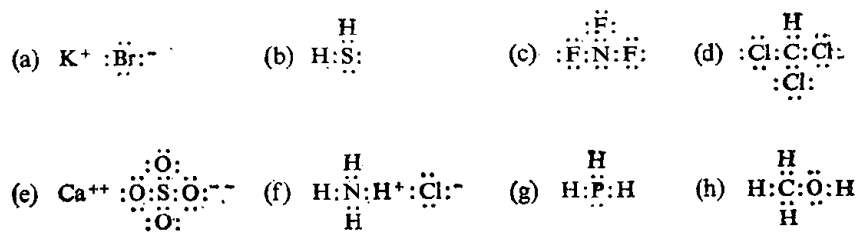
R. T. 莫里森

R. N. 博伊德

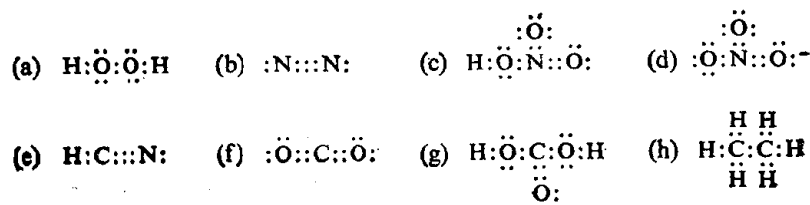
注意:涉及本学习指导的页码以“本学习指导第×××页”表示,其他页码系指 R. T. 莫里森和 R. N. 博伊德著《有机化学》第三版中译本的页码(科学出版社,1980年出版)。——译者

第一章 结构和性质

1.1 a, c, f 是离子型的.



1.2



1.3

(a) Na	2	8	1			
Mg	2	8	2			
Al	2	8	2	1		
Si	2	8	2	1	1	
P	2	8	2	1	1	1
S	2	8	2	2	1	1
Cl	2	8	2	2	2	1
Ar	2	8	2	2	2	2

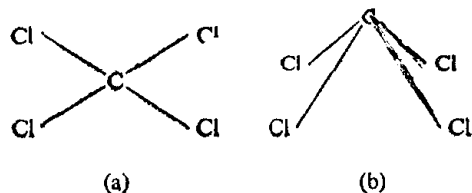
(b) 同族元素最高能级的电子构型相同.

(c) 左面的金属元素易失去电子成 2, 8 构型; 右面的非金属元素易得到电子成 2, 8, 8 构型.

1.4 都是像 CH_4 , NH_3 , 或 H_2O 一样的四面体 (sp^3).

(a) N 四面体; (b) O 四面体, 有一个 $2e$ 圈; (c) C 和 O 四面体, 有两个 $2e$ 圈; (d) C 和 N 四面体, 有一个 $2e$ 圈.

1.5 偶极矩为零的是结构 (a), 而不是 (b), 因为在 (a) 中偶极矩互相抵消.



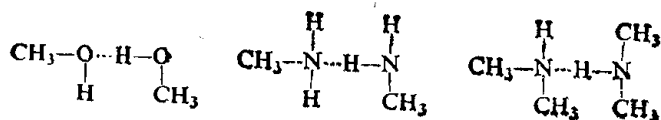
1.6 线型 (sp 杂化).

1.7 (a) 预计是零, 但事实上是 1.46 德拜. 因此分子不是平面的, 不是 sp^2 杂化.

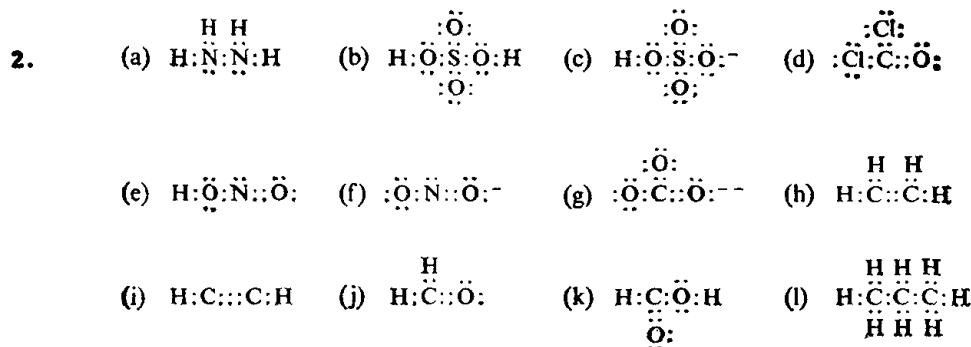
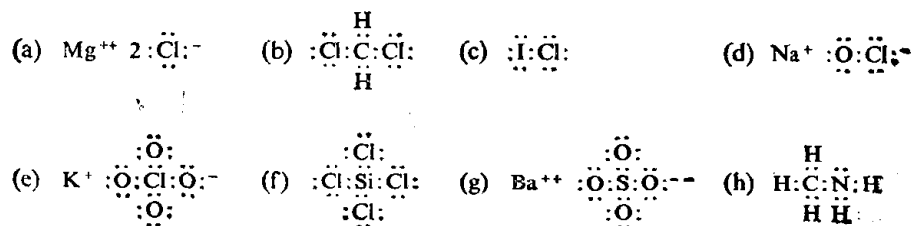
(b) 如果是用 p 轨道成键*, 那末分子将是锥形的, N 上未共享电子对仍在对称的 $2s$ 轨道中. 由于没有来自未共享电子对的相反偶极矩, 因此预计 NF_3 应有比 NH_3 大的偶极矩. 但实际上 NF_3 的偶极矩比 NH_3 要小得多.

1.8 a, c, f 是缔合的液体.

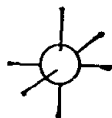
* 原文为 p -杂化. ——译者



- 1.9 (a) $\text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{NH}_2$ (b) $\text{CH}_3\text{SH} > \text{CH}_3\text{OH}$ (c) $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{NH}_4^+$
 1.10 (a) H_3O^+ (b) NH_4^+ (c) H_2S (d) H_2O (e) 正电荷使酸性增加。
 1.11 (a) $\text{CH}_3^- > \text{NH}_2^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$ (b) $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{HF}$ (c) $\text{SH}^- > \text{Cl}^-$ (d) $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ (e) $\text{OH}^- > \text{SH}^- > \text{SeH}^-$
 1.12 $\text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{F}$
 1.13 (a) $\text{OH}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{H}_3\text{O}^+$ (b) $\text{NH}_2^- > \text{NH}_3$ (c) $\text{S}^{2-} > \text{HS}^- > \text{H}_2\text{S}$ (d) 负电荷使碱性增加。
 1.14 $\text{NH}_3 > \text{NF}_3$. F 从 N 上吸取电子,使这些电子较难共享。
 1. 离子型的: a, d, e, g.



3. a, c: 像 BF_3 一样的三角形。其他是像 CH_4 , NH_3 , 或 H_2O 一样的四面体: b, h 有一个 $2e$ 圈; d, e, f 有两个 $2e$ 圈。
 4. 八面体

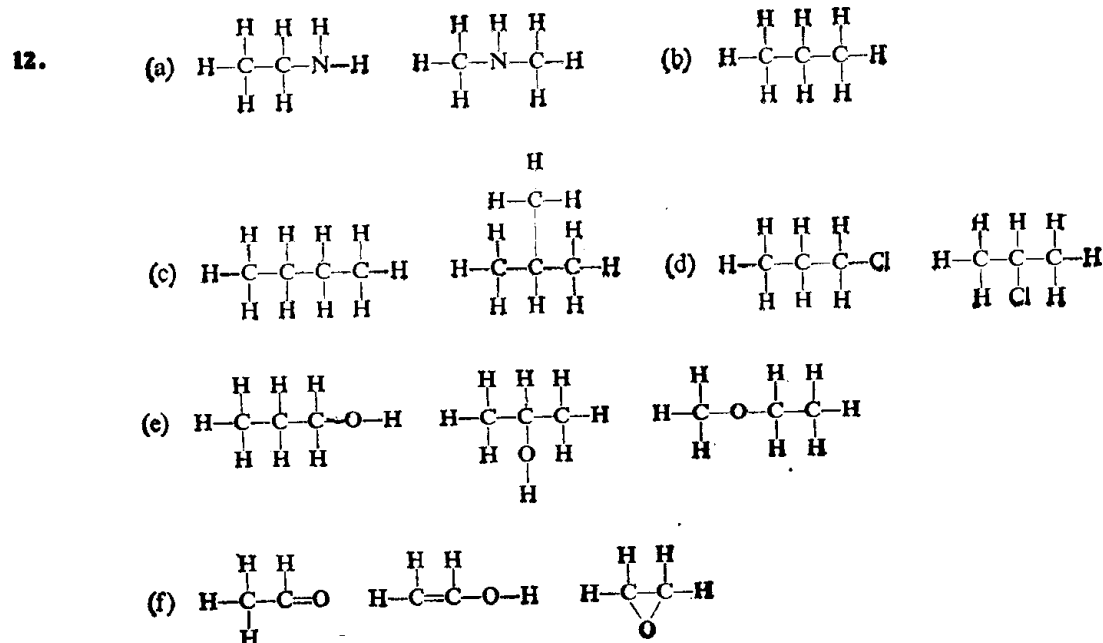
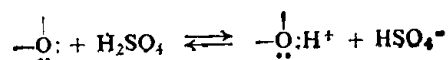


5. (a) 指向 Br; (b) 指向 Cl; (c) 非极性的; (d) 从氢出发,指向两个 Cl 原子之间的分角线方向; (e) 从 C—H 出发,指向与 C—H 键呈 180° 方向; (f) 与水分子相似; (g) 与水分子相似; (h) 指向 N 上未共享电子对; (i) 从氯原子出发,指向两个 F 原子之间的分角线方向。
 6. (a) F 的电负性比 Cl 大;虽然 d 比较小,但 e 较大。
 (b) 偶极矩指向 D 的比指向 H 的要小;即 D 吸电子性比 H 小。
 7. Li 化合物: 类似于盐的离子型化合物。Be 化合物: 非离子型的共价化合物。
 8. 一个化合物(同样)分子之间的氢键使沸点升高;溶质分子和溶剂分子之间的氢键会增加溶解度。醇分子相互能形成氢键,而且也能和水分子形成氢键。醚分子只能与水形成氢键,水提供与 O 缔合的 H。
 9. (a) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 较强的酸 较强的碱 较弱的酸 较弱的碱
 (b) $\text{OH}^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 较强的碱 较强的酸 较弱的碱 较弱的酸
 (c) $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
 较强的碱 较强的酸 较弱的酸 较弱的碱

- (d) $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$
 较弱的碱 较弱的酸 较强的酸 较强的碱
- (e) $\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$
 较强的碱 较强的酸 较弱的酸 较弱的碱
- (f) $\text{C}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{C}_2\text{H}_2$
 较强的碱 较强的酸 较弱的碱 较弱的酸

10. (a) H_3O^+ ; (b) HCl ; (c) 溶于苯的 HCl . 在水溶液中, HCl 反应生成较弱的酸, H_3O^+ .

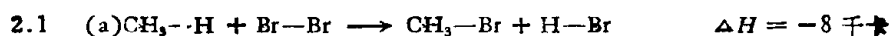
11. 氧原子上未共享电子对的质子化作用是可逆的(与第 26 页比较).



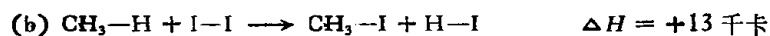
13. 闪蒸能减少不稳定化合物的分解.

第二章 甲 烷

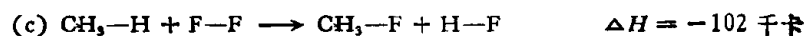
活化能. 过渡态



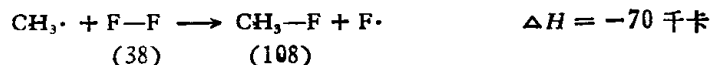
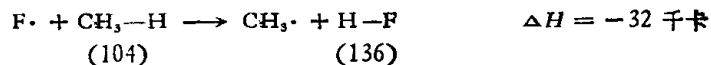
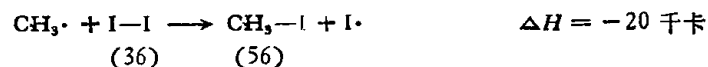
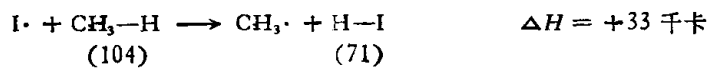
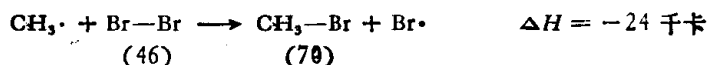
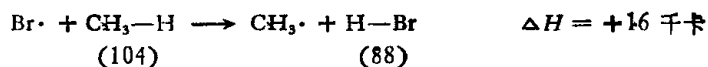
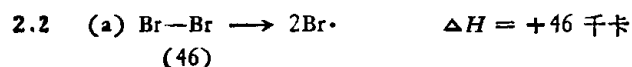
$$\frac{104 \quad 46}{150} \quad \frac{70 \quad 88}{158}$$



$$\frac{104 \quad 36}{140} \quad \frac{56 \quad 71}{127}$$



$$\frac{104 \quad 38}{142} \quad \frac{108 \quad 136}{244}$$



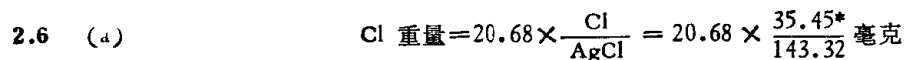
2.3 $\text{CH}_3\cdot$ 是 sp^2 的, 有一个 p 轨道空着, 形状是平的三角形, 键角 120° . CH_3^- 是 sp^3 的, 第四个 sp^3 轨道由一对未共享电子对占据着, 形状呈角锥体.

2.4 (a) 在硝酸存在下生成不溶的卤化银.

(b) 沸腾是除去挥发的 HCN 和 H_2S , 不然它们要干扰卤离子试验 (AgCN 和 Ag_2S).

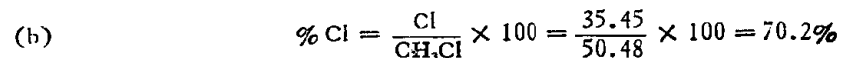
2.5 (a) $(\%C + \%H) < 100\%$

(b) $34.8\%O (= 100.0\% - (52.1\%C + 13.1\%H))$



$$\% \text{Cl} = \text{Cl 重量} / \text{样品重量} \times 100 = 20.68 \times \frac{35.45}{143.32} \times \frac{1}{7.36} \times 100$$

$$\% \text{Cl} = 69.5\%$$



* 原文氯的原子量为 35.46, 因此数据有一些变动. ——译者

$$(c) \quad \text{AgCl 重量} = \text{样品重量} \times \frac{2\text{AgCl}}{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 7.36 \times \frac{286.64}{84.93} = 24.84 \text{ 毫克}$$

$$(d) \quad \text{AgCl 重量} = \text{样品重量} \times \frac{3\text{AgCl}}{\text{CHCl}_3} = 7.36 \times \frac{429.96}{119.37} = 26.51 \text{ 毫克}$$

$$(e) \quad \text{AgCl 重量} = \text{样品重量} \times \frac{4\text{AgCl}}{\text{CCl}_4} = 7.36 \times \frac{573.28}{153.81} = 27.43 \text{ 毫克}$$

$$2.7^* (a) \quad \text{C 重量} = 8.86 \times \frac{\text{C}}{\text{CO}_2} = 8.86 \times \frac{12.01}{44.01} \text{ 毫克}$$

$$\%C = \text{C 重量} / \text{样品重量} \times 100 = 8.86 \times \frac{12.01}{44.01} \times \frac{1}{3.02} \times 100$$

$$\%C = 80.1\%$$

$$\text{H 重量} = 5.43 \times \frac{2\text{H}}{\text{H}_2\text{O}} = 5.43 \times \frac{2.016}{18.02} \text{ 毫克}$$

$$\%H = \text{H 重量} / \text{样品重量} \times 100 = 5.43 \times \frac{2.016}{18.02} \times \frac{1}{3.02} \times 100$$

$$\%H = 20.2\%$$

$$\text{C: } \frac{80.1}{12.01} = 6.67 \text{ 克-原子} \quad \text{H: } \frac{20.2}{1.008} = 20.0 \text{ 克-原子}$$

$$\text{C: } 6.67/6.67 = 1.0 \quad \text{H: } 20.0/6.67 = 3.0$$

$$\text{经验式} = \text{CH}_3$$

(b) 用这里的样品, CO_2 和 H_2O 的重量, 按照 (a) 计算出 C% 和 H%, 并得到

$$\text{C: } 2.67 \text{ 克-原子} \quad \text{H: } 5.38 \text{ 克-原子}$$

$$\text{Cl 重量} = 13.49 \times \frac{\text{Cl}}{\text{AgCl}} = 13.49 \times \frac{35.45}{143.32} \text{ 毫克}$$

$$\%\text{Cl} = \text{Cl 重量} / \text{样品重量} \times 100 = 13.49 \times \frac{35.45}{143.32} \times \frac{1}{5.32} \times 100$$

$$\%\text{Cl} = 62.7\%$$

$$\text{Cl: } \frac{62.8}{35.45} = 1.77 \text{ 克-原子}$$

$$\text{C: } \frac{2.67}{1.77} = 1.5 \quad \text{H: } \frac{5.38}{1.77} = 3.04 \quad \text{Cl: } \frac{1.77}{1.77} = 1$$

但是我们不能表示为 $\text{C}_{1.5}\text{H}_3\text{Cl}$, 所以我们乘以 2 使每一种原子都是整数; 这样得出经验式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$.

2.8 $\text{CH} = 13$; $78/13 = 6(\text{CH})$ 单元; 分子式为 C_6H_6 .

$$2.9 \quad \text{C 重量} = 10.32 \times \frac{\text{C}}{\text{CO}_2} = 10.32 \times \frac{12.01}{44.01} \text{ 毫克}$$

$$\%C = \text{C 重量} / \text{样品重量} \times 100 = 10.32 \times \frac{12.01}{44.01} \times \frac{1}{5.17} \times 100$$

$$\%C = 54.5$$

$$\text{H 重量} = 4.23 \times \frac{2\text{H}}{\text{H}_2\text{O}} = 4.23 \times \frac{2.016}{18.02} \text{ 毫克}$$

$$\%H = \text{H 重量} / \text{样品重量} \times 100 = 4.23 \times \frac{2.016}{18.02} \times \frac{1}{5.17} \times 100$$

$$\%H = 9.1$$

* 与原文的数据有一些变动。——译者

这里不足的 36.4%(100-(54.5+9.1)) 是应归于氧。

$$\text{C: } \frac{54.5}{12.01} = 4.53 \text{ 克-原子} \quad \text{H: } \frac{9.1}{1.0} = 9.1 \text{ 克-原子} \quad \text{O: } \frac{36.4}{16.0} = 2.28 \text{ 克-原子}$$

$$\text{C: } \frac{4.53}{2.28} = 2.0 \quad \text{H: } \frac{9.1}{2.28} = 4.0 \quad \text{O: } \frac{2.28}{2.28} = 1$$

经验式 = $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; 每一个单元重 44.

$88/44 = 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 单元; 因此分子式 = $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

1. 按问题 2.5, 2.6, 以及 2.7 的步骤计算.

A: 93.8% C, 6.4% H. B: 64.1% C, 4.5% H, 31.4% Cl. C: 62.0% C, 10.3% H, 27.7% O.

化合物 C 中 27.7% O 的计算: $100\% - (62.0\% \text{C} - 10.3\% \text{H})$.

2.(a) $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ 分子量 = 78.54

$$\% \text{C} = \frac{3\text{C}}{\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}} \times 100 = \frac{3 \times 12.01}{78.54} \times 100 = 45.9\% \text{C}$$

$$\% \text{H} = \frac{7\text{H}}{\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}} \times 100 = \frac{7 \times 1.008}{78.54} \times 100 = 9.0\% \text{H}$$

$$\% \text{Cl} = \frac{\text{Cl}}{\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}} \times 100 = \frac{35.45}{78.54} \times 100 = 45.1\% \text{Cl}$$

用这个步骤计算得到如下组成:

(b) 52.1% C	(c) 54.5% C	(d) 41.8% C	(e) 20.0% C	(f) 55.6% C
13.1% H	9.1% H	4.7% H	6.7% H	6.2% H
34.8% O	36.3% O*	18.6% O	26.6% O	10.8% N**
		16.3% N	46.7% N	27.4% Cl
		18.6% S		

3. 按问题 2.7 的步骤计算. 在 (c), (d) 和 (f) 中, 氧是通过计算差值来决定.

(a) CH_2 (b) CH (c) CH_2O (d) $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$ (e) $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2$ (f) $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$

(f) 中经验式计算如下:

$$\begin{array}{l} 25.2\% \text{C} \\ 2.8\% \text{H} \\ 49.6\% \text{Cl} \\ \hline 77.6\% \end{array} \text{ ; 用 } 22.4\% \text{ O 补足到 } 100\%$$

$$\text{C: } \frac{25.2}{12.0} = 2.1 \quad \text{H: } \frac{2.8}{1.0} = 2.8 \quad \text{Cl: } \frac{49.6}{35.5} = 1.4 \quad \text{O: } \frac{22.4}{16.0} = 1.4$$

$$\text{C: } \frac{2.1}{1.4} = 1.5 \quad \text{H: } \frac{2.8}{1.4} = 2 \quad \text{Cl: } \frac{1.4}{1.4} = 1 \quad \text{O: } \frac{1.4}{1.4} = 1$$

但是我们不能表示为 $\text{C}_{1.5}\text{H}_2\text{ClO}$, 所以我们乘以 2 使每一种原子都是整数; 这样得出经验式为 $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$.

4. 由差值计算出氧的含量为 19.9%.

$$\text{C: } \frac{70.8}{12.0} = 5.9 \quad \text{H: } \frac{6.2}{1.0} = 6.2 \quad \text{O: } \frac{19.9}{16.0} = 1.2 \quad \text{N: } \frac{4.1}{14.0} = 0.3$$

$$\text{C: } \frac{5.9}{0.3} = 20 \quad \text{H: } \frac{6.2}{0.3} = 21 \quad \text{O: } \frac{1.2}{0.3} = 4 \quad \text{N: } \frac{0.3}{0.3} = 1$$

罂粟碱的经验式 = $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$.

5. 用相似的方法(差值计算 O 为 14.7%):

$$\text{C} = 4.3 \quad \text{H} = 4.3 \quad \text{O} = 0.9 \quad \text{N} = 0.9 \quad \text{S} = 0.3 \quad \text{Na} = 0.3$$

$$\text{C} = \frac{4.3}{0.3} = 14 \quad \text{H} = \frac{4.3}{0.3} = 14 \quad \text{O} = \frac{0.9}{0.3} = 3 \quad \text{N} = \frac{0.9}{0.3} = 3$$

* 原文为 Cl. ——译者

** 原文为 O.

$$S = \frac{0.3}{0.3} = 1 \quad Na = \frac{0.3}{0.3} = 1$$

甲基橙的经验式 = $C_{14}H_{14}O_3N_3SNa$.

6.(a) 按问题 2.7 中方法计算出: 85.8% C, 14.3%H.

$$(b) \quad C: \frac{85.8}{12.0} = 7.1 \quad H: \frac{14.3}{1.0} = 14.3$$

经验式 = CH_2 ; 单元重量 = 14

(c) $84/14 = 6$ 个 CH_2 单元. 分子式 = C_6H_{12} .

7. 由差值计算含 O 53.3%.

C: $40.0\% \times 60 \rightarrow 24$ 克 C/摩尔 $\rightarrow$ 每个分子中 2 个 C

H: $6.7\% \times 60 \rightarrow 4.0$ 克 H/摩尔 $\rightarrow$ 每个分子中 4 个 H

O: $53.3\% \times 60 \rightarrow 32$ 克 O/摩尔 $\rightarrow$ 每个分子中 2 个 O

分子式 = $C_2H_4O_2$

8. 各种原子是习题 7 中的一半 = CH_2O

9. 像在习题 7 中一样:

由差值计算含 O 12.2%.

C: $0.733 \times 262 = 192$ 克 C/摩尔 $\rightarrow$ 每个分子中 16 个 C

H: $0.038 \times 262 = 10.0$ 克 H/摩尔 $\rightarrow$ 每个分子中 10 个 H

O: $0.122 \times 262 = 32.0$ 克 O/摩尔 $\rightarrow$ 每个分子中 2 个 O

N: $0.107 \times 262 = 28.0$ 克 N/摩尔 $\rightarrow$ 每个分子中 2 个 N

靛蓝分子式 = $C_{16}H_{10}O_2N_2$

10.(a)

$$\frac{S}{\text{分子量}} \times 100 = \%S = 3.4 = \frac{32}{\text{分子量}}$$

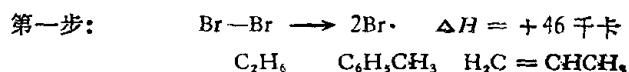
最小单元的分子量 = 941* (每个分子中含一个 S 原子)

(b) $5734/941^* =$ 约为 6 个最小单元的盐 $\rightarrow$ 每个分子中 6 个 S

11. 按问题 2.1 中方法计算:

(a) -130 千卡 (b) -44 千卡 (c) -26 千卡 (d) -2 千卡 (e) -13 千卡 (f) -8 千卡 (g) -1 千卡

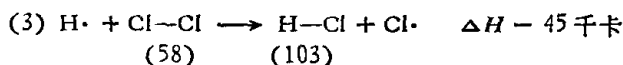
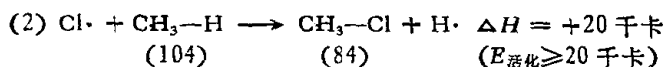
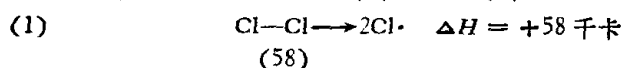
(h) 按问题 2.2 中方法计算:



第二步: $\Delta H = +10$ 千卡 -3 千卡 0 千卡

第三步: $\Delta H = -23$ 千卡 -5 千卡 -1 千卡

12.(a)



(b) 链增长阶段 $E_{\text{活化}}$ (第 2 步) ≥ 20 千卡, 这个数值太大.

13.(a) 反应 (ii) 的 $E_{\text{活化}} \geq 16$ 千卡; 反应 (i) 的 $E_{\text{活化}}$ 可能是零 (实际是 13 千卡).

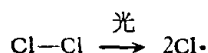
(b) 非常不可能, 因为与 Cl_2 反应的 $E_{\text{活化}}$ 非常小.

14.(a) $CH_3\cdot$ 不仅能与 Br_2 反应, 而且也能与 HBr 反应 (步骤 (2) 的逆反应, 第 48 页).

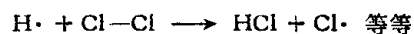
(b) $CH_3\cdot$ 与 HBr 反应 ($E_{\text{活化}}$ 2 千卡) 能够和 X_2 的 (容易) 反应进行竞争; 而 $CH_3\cdot$ 与 HCl 反应 ($E_{\text{活化}}$ 3 千卡) 不能这样容易地进行竞争.

(c) 由于作为反应产物的 HBr 的积累, 使卤代的逆反应增加.

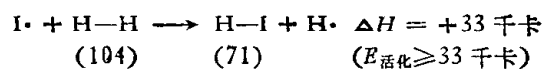
15.(a)



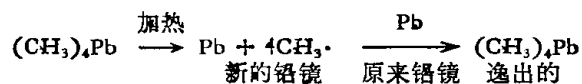
* 原文为 942. ——译者



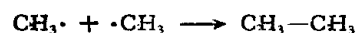
(b) 链的增长阶段的 $E_{\text{活化}} \geq 33$ 千卡。



16.(a)



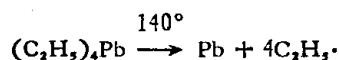
(b) 更多机会是:



因此只有少量的 $\text{CH}_3\cdot$ 游离基用来除去铅镜。

(这项工作的总结见 G. W. Wheland, "Adv. Org. Chem.," pp. 733—737, 更详细地见 E. W. R. Steacie, "Atom and Free Radical Reactions", 2nd ed., Vol. 1, Reinhold, New York, pp. 37—53 1954. 对于这种令人难以理解的化学结果, 见 F. O. Rice, "The Chemistry of Jupiter," Sci. American, June 1956.)

17.



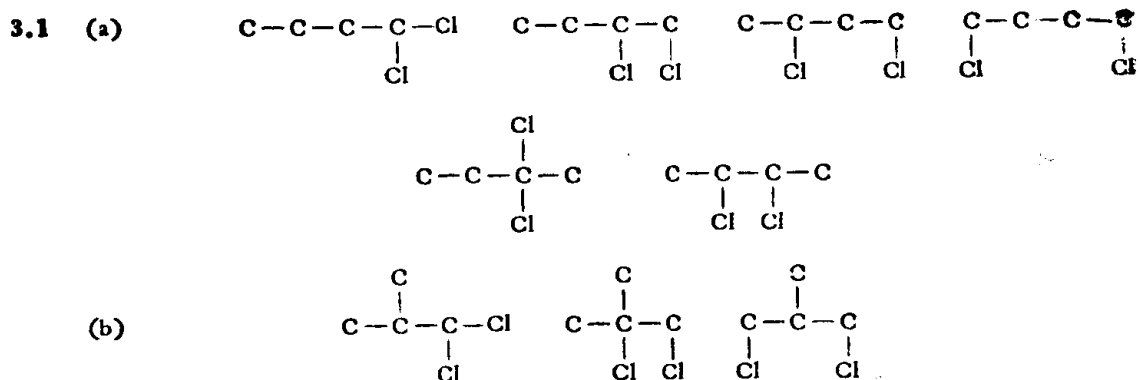
我们预期以这种方法形成的 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ 也能以 $\text{CH}_3\cdot$ 一样的方式与 Cl_2 反应生成氯乙烷和 $\text{Cl}\cdot$ 通过,



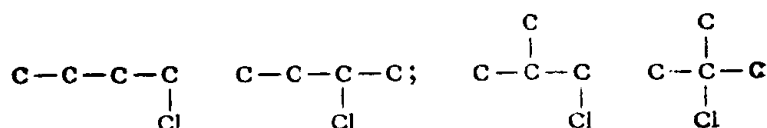
这样制得的 $\text{Cl}\cdot$ 能够引发甲烷进行卤代的链反应。

第三章 烷 烃

游离基取代反应



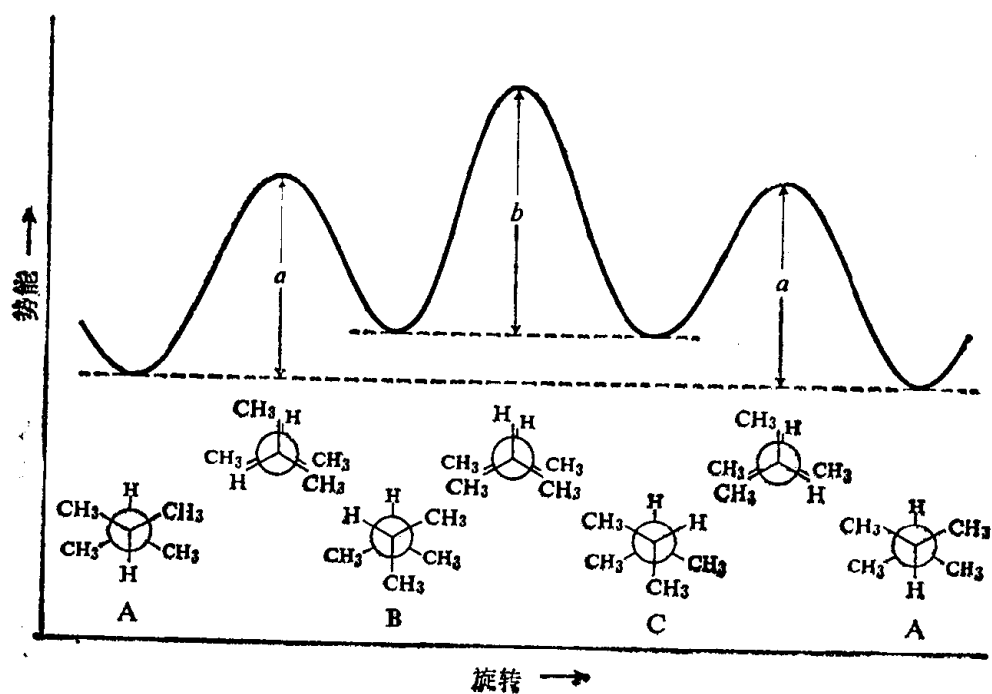
3.2 不可能,它们都能给出两个一氯代物.

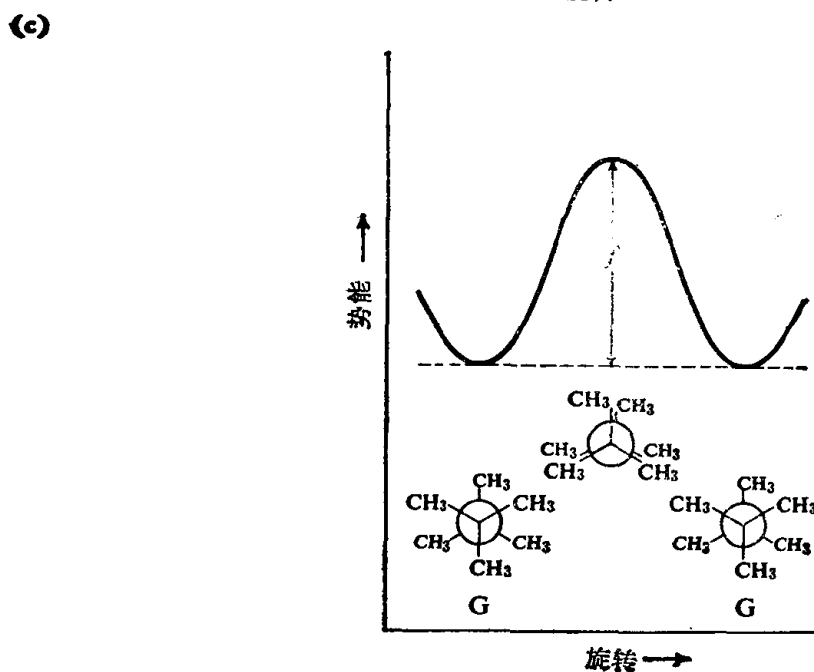
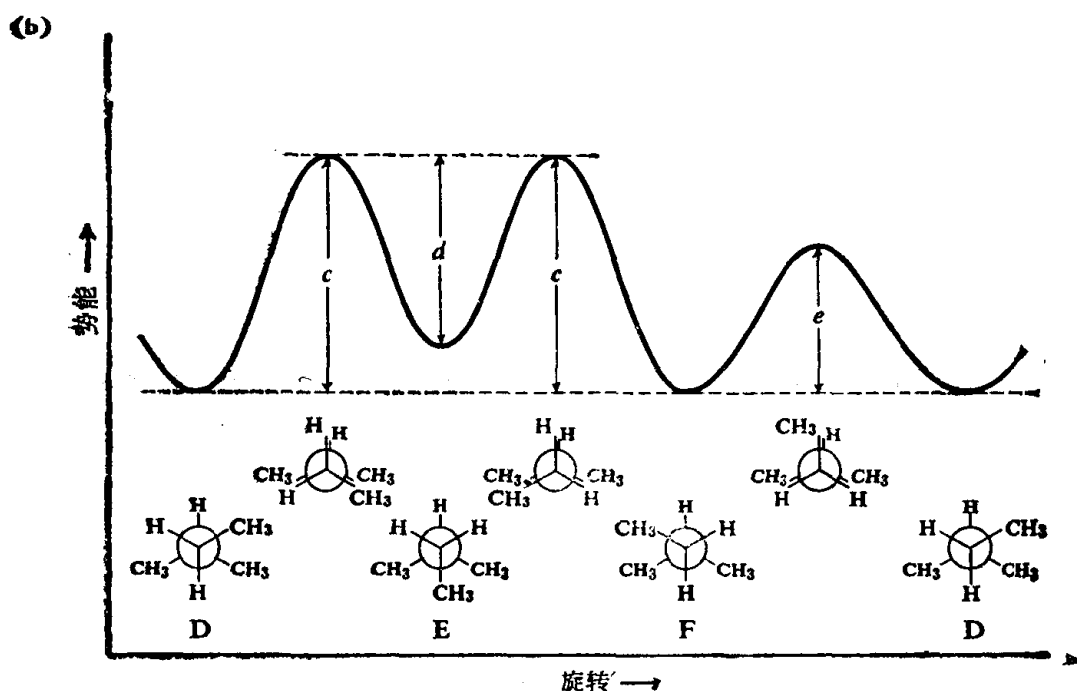


3.3 由于在两个“大”甲基之间有范德华斥力.

3.4

(a)

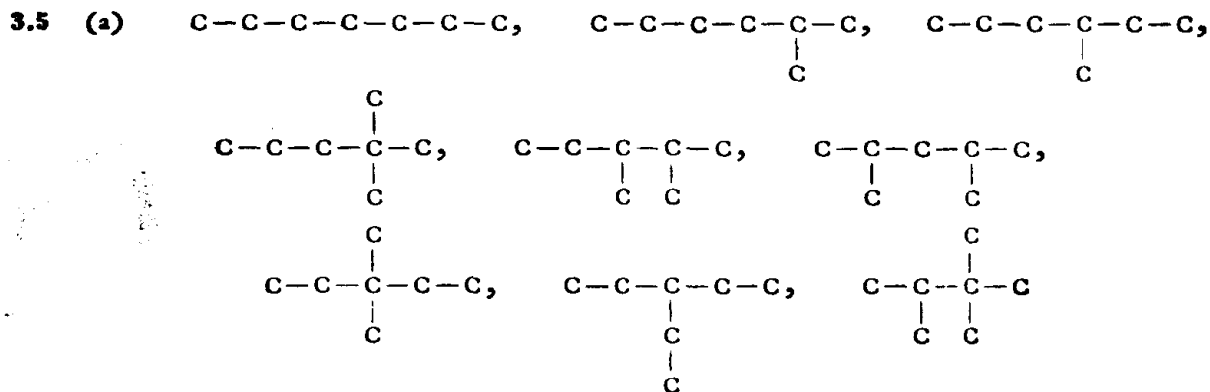


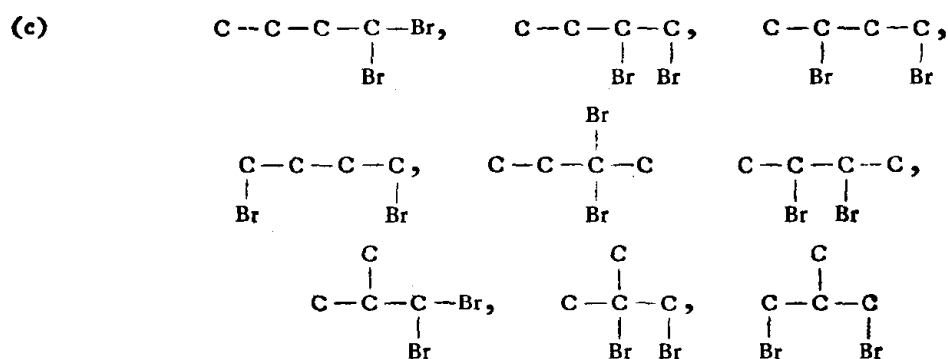
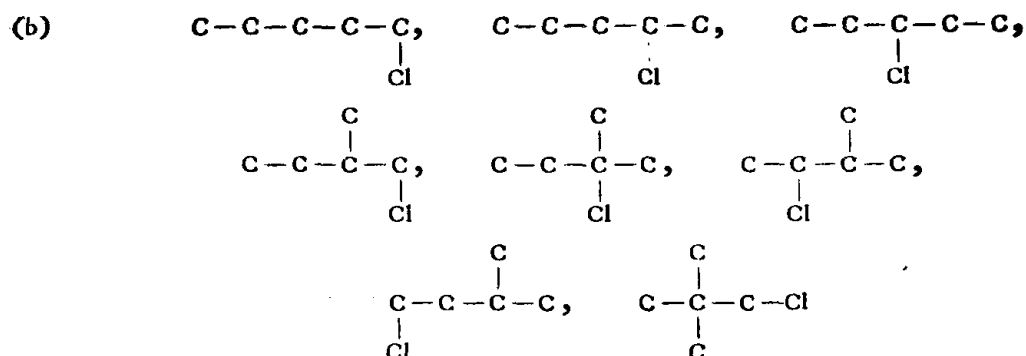


(d) 假定每个甲基-甲基歪扭作用为 0.8 千卡, 两个甲基-氢重叠应为 3.0 千卡(扭转能)加 0.4 千卡, 而对每个甲基-甲基重叠则加 2.2—3.9 千卡(来自图 3.4), 这样可以得到如下的预计数字:

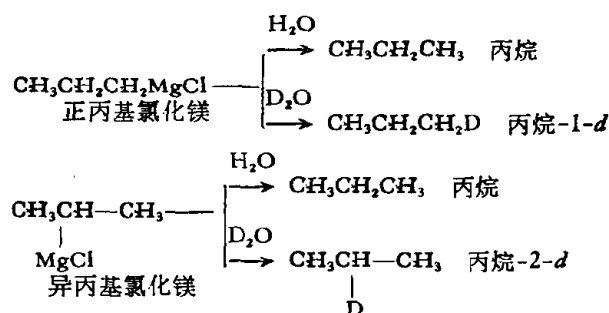
$$b > 4.4 - 6.1 > a > 3.4 \quad c > 4.4 - 6.1 > d > 3.4 > e;$$

f 的大小取决于甲基-甲基重叠的数值.

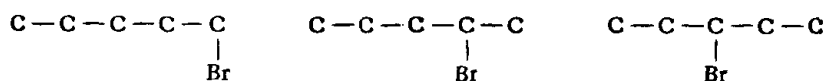




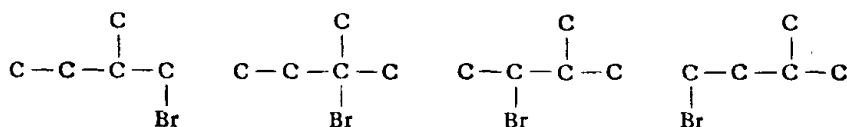
- 3.6 (a) 正己烷, 2-甲基戊烷, 3-甲基戊烷, 2, 2-二甲基丁烷, 2, 3-二甲基丁烷.
 (b) 异构体的次序与问题 3.5(a) 相同: 正庚烷, 2-甲基己烷, 3-甲基己烷, 2, 2-二甲基戊烷, 2, 3-二甲基戊烷, 2, 4-二甲基戊烷, 3, 3-二甲基戊烷, 3-乙基戊烷, 2, 2, 3-三甲基丁烷.
- 3.7 (a) 异构体的次序与问题 3.5(b) 中的相同: 1-氯戊烷, 2-氯戊烷, 3-氯戊烷, 1-氯-2-甲基丁烷, 2-氯-2-甲基丁烷, 3-氯-2-甲基丁烷, 1-氯-3-甲基丁烷, 1-氯-2, 2-二甲基丙烷.
 (b) 异构体的次序与问题 3.5(c) 中的相同: 1, 1-二溴丁烷, 1, 2-二溴丁烷, 1, 3-二溴丁烷, 1, 4-二溴丁烷, 2, 2-二溴丁烷, 2, 3-二溴丁烷, 1, 1-二溴-2-甲基丙烷, 1, 2-二溴-2-甲基丙烷, 1, 3-二溴-2-甲基丙烷.
- 3.8 所有三张图都指出: 随着碳的数目的增加, 增长的速率逐渐下降.
- 3.9 氢 (H 或 D) 接在原来连有 Mg 的同一个碳上.



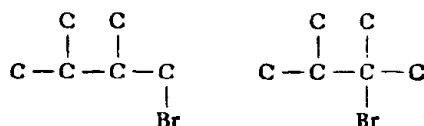
- 3.10 (a) 所有的都有正戊烷的碳架:



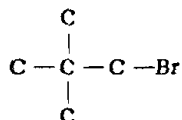
- (b) 所有的都有 2-甲基丁烷(异戊烷)的碳架:



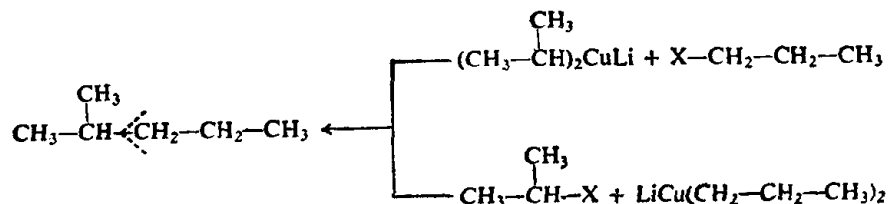
- (c) 所有的都有 2, 3-二甲基丁烷的碳架:



(d) 只有新戊基溴具有特定的碳架:

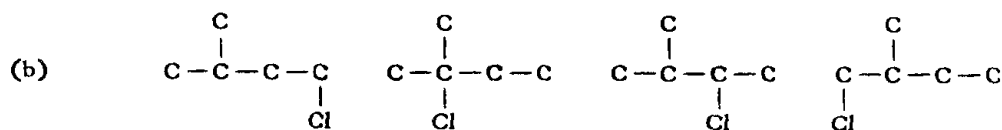
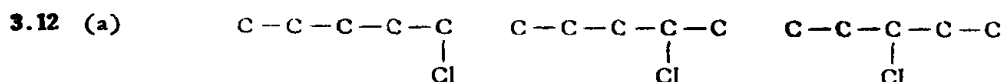


3.11 (a)



(b) 用第一个方法, 因为这里 $\text{R}'\text{X}$ 是伯卤代物。

[参见 E. J. Corey and G. H. Posner, "Carbon-Carbon Bond Formation by Selective Coupling of n -Alkylcopper Reagents with Organic Halides," *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4871 (1969).]



3.13 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{X}$ 是唯一可能的取代产物。

3.14 (a)	44%1-Cl	(b) 64%1°	(c) 55%1°	(d) 21%1-Cl
	56%2-Cl	36%3°	45%3°	53%2-Cl
				26%3-Cl
(e)	28%1-Cl-2-Me	(f) 45%1-Cl-2,2,3-≡ Me	(g) 33%1-Cl-2,2,4-≡ Me	
	23%2-Cl-2-Me	25%3-Cl-2,2,3-≡ Me	28%3-Cl-2,2,4-≡ Me	
	35%3-Cl-2-Me	30%1-Cl-2,3,3-≡ Me	18%4-Cl-2,2,4-≡ Me	
	14%1-Cl-3-Me		22%1-Cl-2,4,4-≡ Me	

这些预测的产物比例是可以通过 80 页上所示的方法算得。例如 (a):

$$\frac{n\text{-PrCl}}{i\text{-PrCl}} = \frac{1^\circ\text{H 的数目}}{2^\circ\text{H 的数目}} \times \frac{1^\circ\text{H 的反应活性}}{2^\circ\text{H 的反应活性}} = \frac{6}{2} \times \frac{1.0}{3.8} = \frac{6.0}{7.6}$$

于是:

$$\% 1^\circ = \frac{6.0}{6.0+7.6} \times 100 = 44\%$$

$$\% 2^\circ = \frac{7.6}{6.0+7.6} \times 100 = 56\%$$

(d) 1-Cl: 6H, 每个反应活性 1.0 → 6.0

2-Cl: 4H, 每个反应活性 3.8 → 15.2

3-Cl: 2H, 每个反应活性 3.8 → 7.6

个数 × 反应活性的总数 = 28.8

$$\% 1\text{-Cl} = \frac{1\text{-Cl 的反应活性}}{\text{分子的总反应活性}} \times 100 = \frac{6.0}{28.8} \times 100 = 21\%$$

$$\% 2\text{-Cl} = \frac{15.2}{28.8} \times 100 = 53\%$$

$$\% 3\text{-Cl} = \frac{7.6}{28.8} \times 100 = 26\%$$