

四川省精品课程辅导用书

有机化学

习题与解答

主编 刘志昌

YOUJI HUAXUE
XITI YU JIEDA



西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

四川省精品课程辅导用书

有机化学习题与解答

主 编 刘志昌

副主编 向清祥 熊俊如

西南交通大学出版社

· 成都 ·

图书在版编目 (C I P) 数据

有机化学习题与解答 / 刘志昌主编. —成都: 西南交通大学出版社, 2007.2

ISBN 978-7-81104-601-4

I. 有… II. 刘… III. 有机化学—高等学校—习题
IV. 062-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 024153 号

有机化学习题与解答

主编 刘志昌

*

责任编辑 孟苏成

封面设计 本格设计

西南交通大学出版社出版发行

(成都二环路北一段 111 号 邮政编码: 610031 发行部电话: 028-87600564)

<http://press.swjtu.edu.cn>

四川森林印务有限责任公司印刷

*

成品尺寸: 185 mm × 260 mm 印张: 13.125

字数: 326 千字

2007 年 2 月第 1 版 2007 年 2 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-81104-601-4

定价: 20.00 元

图书如有印装问题 本社负责退换
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

有机化学是一门专业基础课，有机化学教学除了讲解基本概念、基本知识和基本理论以外，培养学生的解题能力也是重要的教学环节。为了配合有机化学教学，特选编《有机化学习题与解答》作为高等院校本科化学教育、应用化学、药物化学等专业学生学习的辅导用书。

《有机化学习题与解答》编写了二十章习题、补充题及习题解答、补充题解答，是编者在有机化学教材的练习题之外选编的习题，注重选择有一定难度的习题和有一定知识拓展的补充题。习题可供复习基本概念、基本理论和基本知识；补充题有利于拓展性学习。本书所有的习题和补充题是从不同角度提出的，能反映不同层次的需求。在解答时尽可能利用有机化学的基本概念、基本理论和基本知识，给予必要的解题提示，提出解题的思路，有助于同学们提升有机化学的学习能力，提高学习效果。同时，尽量注意拓展知识面，培养解题能力，增进创新意识，使同学们学会分析和解决有机化学中常见的问题。

《有机化学习题与解答》编写中参考了多种有机化学教材和有机化学习题集的内容，在此特致谢意！

本书作为四川省精品课程“有机化学”建设的内容之一，得到了乐山师范学院化学与生命科学系、教务处、科研处等的大力支持，在此表示真诚的感谢。

在本书的编写和出版过程中还得到了乐山师范学院、西南交通大学出版社有关领导和同仁的大力支持和鼓励，在此一并表示谢意。由于时间及编者水平所限，书中若有不妥之处，敬请批评指正。

编者
2007 年 3 月

目 录

第一章 绪 论

一、习题	1
二、补充题	1
三、习题解答	2
四、补充题解答	2

第二章 烷 烃

一、习题	4
二、补充题	5
三、习题解答	6
四、补充题解答	9

第三章 单烯烃

一、习题	12
二、补充题	14
三、习题解答	15
四、补充题解答	20

第四章 炔烃和二烯烃

一、习题	25
二、补充题	27
三、习题解答	28
四、补充题解答	32

第五章 脂环化合物

一、习题	34
二、补充题	36
三、习题解答	38
四、补充题解答	45

第六章 芳 烃

一、习题	52
二、补充题	54
三、习题解答	56

四、补充题解答	60
---------------	----

第七章 波 谱

一、习题	67
二、补充题	69
三、习题解答	69
四、补充题解答	72

第八章 卤代烃

一、习题	74
二、补充题	76
三、习题解答	78
四、补充题解答	83

第九章 立体化学

一、习题	87
二、补充题	89
三、习题解答	90
四、补充题解答	95

第十章 有机反应

一、习题	101
二、补充题	102
三、习题解答	104
四、补充题解答	105

第十一章 醇、酚和醚

一、习题	111
二、补充题	113
三、习题解答	114
四、补充题解答	122

第十二章 醛和酮

一、习题	126
二、补充题	128

三、习题解答·····	129
四、补充题解答·····	137

第十三章 羧酸

一、习题·····	141
二、补充题·····	143
三、习题解答·····	143
四、补充题解答·····	147

第十四章 羧酸衍生物

一、习题·····	150
二、补充题·····	151
三、习题解答·····	152
四、补充题解答·····	156

第十五章 含氮有机化合物

一、习题·····	160
二、补充题·····	162
三、习题解答·····	163
四、补充题解答·····	167

第十六章 含硫和含磷有机化合物

一、习题·····	172
二、补充题·····	172
三、习题解答·····	173

四、补充题解答·····	173
--------------	-----

第十七章 杂环化合物

一、习题·····	175
二、补充题·····	176
三、习题解答·····	177
四、补充题解答·····	180

第十八章 碳水化合物

一、习题·····	184
二、补充题·····	185
三、习题解答·····	185
四、补充题解答·····	190

第十九章 氨基酸、蛋白质和核酸

一、习题·····	193
二、补充题·····	194
三、习题解答·····	194
四、补充题解答·····	197

第二十章 砷类和甾族化合物

一、习题·····	200
二、补充题·····	200
三、习题解答·····	201
四、补充题解答·····	202

第一章 绪 论

一、习 题

- 1.1 为什么含碳化合物的数量如此庞大?
- 1.2 共价有机化合物和无机盐在沸点、熔点和溶解度方面有哪些不同? 请说明原因。
- 1.3 指出有机化合物如烃和无机盐两者间四种不同的化学性质。
- 1.4 (1) 写出下列化合物的构造式: ① CH_4O ; ② CH_2O ; ③ CH_2O_2 ; ④ CH_3N ; ⑤ CH_2BrI 。
(2) 指出其官能团。
- 1.5 测定纯的液体和纯的固体, 可以确定哪些物理性质?
- 1.6 NaCl 与 KBr 各 1 mol 溶于水中所得的溶液与 NaBr 及 KCl 各 1 mol 溶于水中所得溶液是否相同? 如将 CH_4 及 CCl_4 各 1 mol 混在一起, 与 CHCl_3 及 CH_3Cl 各 1 mol 的混合物是否相同? 为什么?

二、补充题

- 1.7 在下列分子中, 运用氧化数 $(\text{ON})_{\text{N}} = -3$, $(\text{ON})_{\text{H}} = 1$, $(\text{ON})_{\text{O}} = -2$, 确定每个 C 的氧化数:
(1) CH_4 (2) CH_3OH (3) CH_3NH_2 (4) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
- 1.8 解释下列化合物的沸点递升顺序: $\text{CH}_3\text{Cl} = -24^\circ\text{C}$, $\text{CH}_3\text{Br} = 5^\circ\text{C}$, $\text{CH}_3\text{I} = 43^\circ\text{C}$
- 1.9 下列物质中哪种是类似 H_2O 的溶剂?
 CCl_4 CH_3OH 液 NH_3
- 1.10 乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 沸点是 78.3°C , 它的异构体甲醚 CH_3OCH_3 沸点是 -24°C , 试解释之。
- 1.11 已知分子中轨道间的键角为 (1) 107° ; (2) 118° ; (3) 165° , 说明这些分子的几何形状。
- 1.12 下列分子中哪些含有极性键? 哪些是极性分子?
 F_2 HF BrCl CH_4 CH_3Cl CH_3OH
- 1.13 三氟化氮 (NF_3) 和氨 (NH_3) 都有一个电子对在四面体的第四顶角上, 并且两种元素的电负性差较小(对于 N 和 F 为 1.0, 对于 N 和 H 为 0.9), 试解释氨的偶极矩 (1.46D) 比 NF_3 (0.24D) 的偶极矩大。

三、习题解答

1.1 碳原子之间的键是强的共价键，以致碳原子能形成长链和环，这两者可以有支链。碳原子可以和元素周期表中绝大多数元素相键合。同时，同分异构体数目的增加使有机分子变得更加复杂。

1.2 共价有机化合物有较低的沸点和熔点，这是因为分子间的吸引力很弱。在无机盐中带相反电荷离子的静电吸引力是很强的。可是，在共价分子内部原子之间的吸引力是很强的，无机盐通常溶于水，这是因为水帮助离子分散。无机盐不溶于有机溶剂如乙醚和苯。绝大多数有机化合物不溶于水，但溶于有机溶剂。

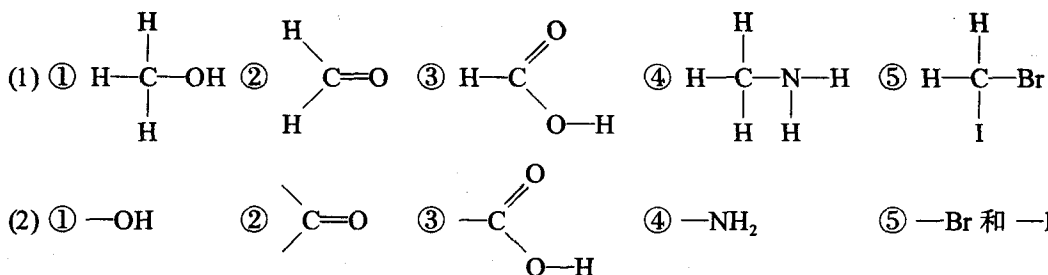
1.3 (1) 离子反应常常瞬时完成。共价有机分子间发生反应较慢，它们常需要光照、较高的温度或者使用催化剂才能发生反应。

(2) 许多有机化合物的反应生成多种产物的混合物。

(3) 有机化合物热稳定性差。通常在 700°C 以上时，它们的许多共价键发生断裂而分解。

(4) 有机化合物对氧化反应较敏感。烃在氧化中燃烧生成 CO_2 和 H_2O 。无机化合物虽受强热，通常也保持不变。

1.4 一个具有较高价键数的原子尽可能地与其他原子相键合。



1.5 对于液体，可测定的物理性质有沸点、折射率、密度和各种光谱。如紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱。对于固体，有熔点和常用的大多数光谱。

1.6 NaCl 与 KBr 各 1 mol 与 NaBr 及 KCl 各 1 mol 溶于水中所得溶液相同，因为两者溶液中均为 Na^+ 、 K^+ 、 Br^- 、 Cl^- 离子各 1 mol。

由于 CH_4 与 CCl_4 及 CHCl_3 与 CH_3Cl 在水中是以分子状态存在，所以是两组不同的混合物。

四、补充题解答

1.7 所述的例子都是分子，所以氧化数的总和为 0。

$$(1) (\text{ON})_{\text{C}} + 4(\text{ON})_{\text{H}} = 0; \quad (\text{ON})_{\text{C}} + (4 \times 1) = 0; \quad (\text{ON})_{\text{C}} = -4$$

$$(2) (\text{ON})_{\text{C}} + (\text{ON})_{\text{O}} + 4(\text{ON})_{\text{H}} = 0; \quad (\text{ON})_{\text{C}} + (-2) + 4 = 0; \quad (\text{ON})_{\text{C}} = -2$$

$$(3) (\text{ON})_{\text{C}} + (\text{ON})_{\text{N}} + 5(\text{ON})_{\text{H}} = 0; \quad (\text{ON})_{\text{C}} + (-3) + 5 = 0; \quad (\text{ON})_{\text{C}} = -2$$

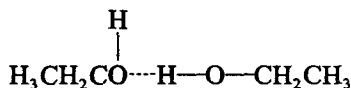
(4) 由于 C 原子是等同的，所以

$$2(\text{ON})_{\text{C}} + 4(\text{ON})_{\text{H}} = 0; \quad 2(\text{ON})_{\text{C}} + 4 = 0; \quad (\text{ON})_{\text{C}} = -2$$

1. 8 三种化合物极性顺序是: $\text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{I}$ 。分子量大小的顺序是: $\text{CH}_3\text{I} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{Cl}$ 。这两种倾向相互抵消了对沸点的影响。在对沸点影响中分子量大小顺序起决定作用。

1. 9 液 NH_3 和 CH_3OH 像 H_2O , 是可形成氢键的极性分子, 类似 H_2O 可作为溶剂。

1. 10 两者都是极性分子, 并存在偶极—偶极作用。可是, 在乙醇中可以存在氢键:



在 CH_3OCH_3 中, C 上的 H 原子根本不能形成氢键。

1. 11 (1) 四边形, (2) 三角形, (3) 直线。

1. 12 含有极性键的分子: HF 、 BrCl 、 CH_4 、 CHCl_3 、 CH_3OH 。

是极性分子的有: HF 、 BrCl 、 CHCl_3 、 CH_3OH 。

CH_4 分子中对称的单个键矩相互抵消, CH_4 不是极性分子。

1. 13 在三氟化氮分子中三个 $\text{N}-\text{F}$ 键的偶极指向 F, 如图 1-1 所示。与 N 原子上的未共用电子对的偶极作用方向相反, 并趋于抵消。在 NH_3 分子中, 三个 $\text{N}-\text{H}$ 键矩指向 N 原子, 如图 1-2 所示, 与未共用电子对的偶极作用相互加强。

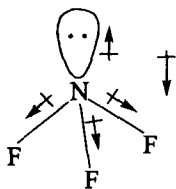


图 1-1

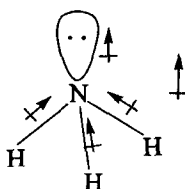
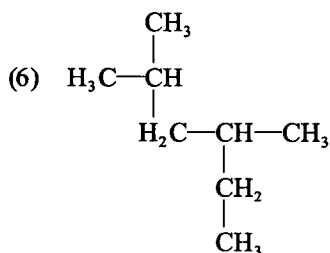
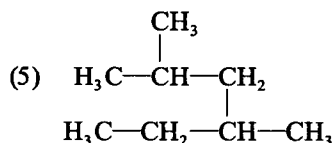
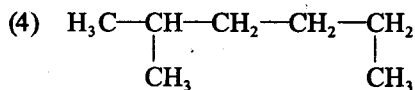
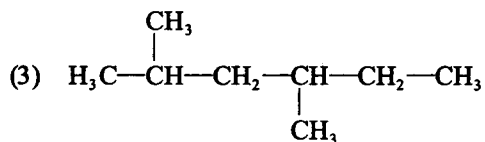
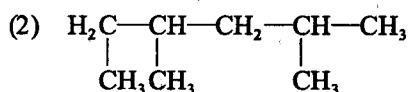
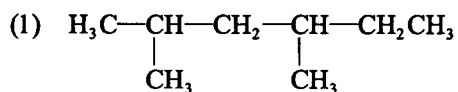


图 1-2

第二章 烷 烃

一、习 题

2.1 下列构造式代表了多少不同的化合物?



2.2 H_2O 分子的键角是 105° , O 原子用什么原子轨道与 H 原子形成两个等同的 σ 键?

2.3 按能量降低的顺序排列 s、p 和三种杂化原子轨道。

2.4 对于键的稳定性来说, 杂化作用起什么作用?

2.5 (1) 乙烷只能存在重叠式和交叉式构象吗? (2) 指出常温下乙烷分子的优势构象。

(3) 温度升高构象发生怎样的变化?

2.6 (1) 下列化合物中哪一种存在不同的构象?

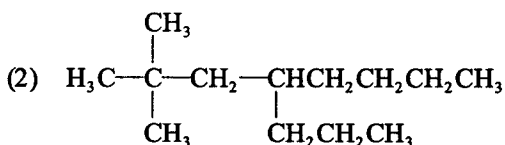
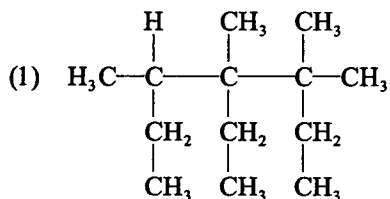
① 过氧化氢 (HOOH) ② 氨 (NH_3) ③ 羟氨 (NH_2OH) ④ 甲醇 (CH_3OH)

(2) 画出 (1) 中每一种化合物可能的构象式。

2.7 解释为什么乙烷的计算熵比实验测定值大得多?

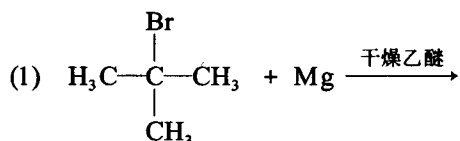
2.8 用数字 1、2、3 和 4 分别表明化合物分子 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 中碳的级数 1° 、 2° 、 3° 、 4° 。用字母 a、b、c 等表示这分子中 1° 、 2° 碳的不同种类。

2.9 用系统命名法命名下列化合物。



2. 10 正戊烷和它的异构体新戊烷的沸点分别是 36.2℃ 和 9.5℃, 试解释之。

2. 11 写出下述反应的产物和反应式。



(2) (1) 的产物 + H₂O

(3) (1) 的产物 + D₂O

2. 12 1 mol 1-溴丙烷和 1 mol 2-溴丙烷的混合物与 2 mol 金属钠反应生成烷烃。写出烷烃的构造式和系统命名法的名称。

2. 13 (1) 为什么烷烃的化学性质不活泼? (2) 为什么烷烃热解时 C—C 键比 C—H 键容易断裂? (3) 既然烷烃燃烧是强的放热过程, 但在室温下它不能燃烧, 试说明之。

2. 14 (1) 写出① CH₃CH₂CH₂CH₃ 和② (CH₃)₂CHCH₃ 的一元溴代衍生物。

(2) H 被溴代的活性顺序是 3°(1 600) > 2°(82) > 1°(1), 预计每种情况的优势异构体。

2. 15 运用 X₂ 的键离解能, 说明烷烃卤代反应中的引发阶段不是决定速度的反应。

2. 16 画出 Br· + CH₄ → HBr + ·CH₃ 反应的反应物、过渡态、产物的结构式。

2. 17 列表比较氯代反应和溴代反应中过渡态性质有哪些不同, 并说明 1°、2°、3°H 的相对活性不同。

2. 18 写出下列化合物的键线结构式。

(1) 丙烷

(2) 丁烷

(3) 异丁烷

(4) 2, 2-二甲基丙烷

(5) 2, 3-二甲基丁烷

(6) 3-乙基戊烷

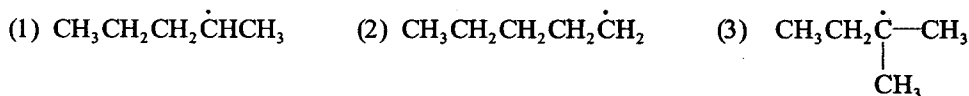
(7) 3-甲基-1-氯丁烷。

2. 19 不用参考书或沸点表, 按沸点最低①到最高的③顺序排列下列异构体, 并说明你排列的根据。

2, 2-二甲基丁烷 3-甲基戊烷 己烷

2. 20 在 150℃, 黑暗的条件下, 用四乙基铅 Pb(C₂H₅)₄ 催化氯代甲烷。试运用反应历程说明之。

2. 21 将下列自由基按稳定性由大到小的顺序排列:



二、补充题

2. 22 写出己烷的同分异构体的构造式并用系统命名法命名。

2. 23 写出下列化合物的结构式:

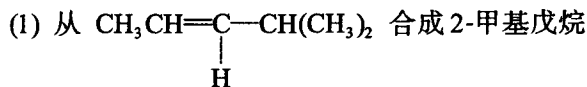
(1) 2, 5-二甲基-3, 4-二氯己烷 (2) 5-1', 2'-二甲基丙基-6-甲基十二烷

2. 24 写出 (1)、(2) 的一氯代衍生物的构造式和系统命名法名称。

(1) 异戊烷 (CH₃)₂CHCH₂CH₃ (2) 2, 2, 4-三甲基戊烷 (CH₃)₃CCH₂CH (CH₃)₂

2. 25 叙述原子轨道和杂化轨道之间, 分子轨道和定域分子轨道之间的不同。

2. 26 完成下列合成:



(2) 从异丁基氯合成异丁烷

(3) 2-甲基-2-氯丁烷合成 2-重氢-2-甲基丁烷

2. 27 RX 和 Li 在乙醚中共热生成 RLi , RLi 与 H_2O 反应生成异戊烷。 RCl 也可以与 Na 反应生成 2, 7-二甲基辛烷。推测 RCl 的结构。

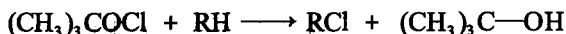
2. 28 写出下列合成路线:

(1) 丙烷合成 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$

(2) 丙烷合成 2-甲基戊烷

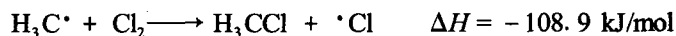
(3) $^{14}\text{CH}_3\text{Cl}$ 合成 $^{14}\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2^{14}\text{CH}_2^{14}\text{CH}_3$

2. 29 烃与次氯酸叔丁酯 $((\text{CH}_3)_3\text{COCl})$ 发生一氯代反应



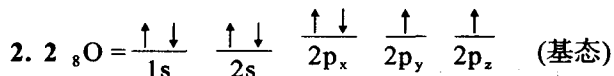
如果链引发阶段是 $(\text{CH}_3)_3\text{COCl} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}^\bullet + \bullet\text{Cl}$, 试写出反应链传递阶段的反应式。

2. 30 甲烷氯代反应的引发需要的光能大约 290 kJ/mol, 甲烷氯代反应如按下列历程进行, 试说明为什么不合理。

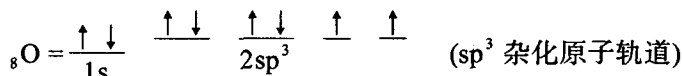


三、习题解答

2. 1 两种。(1)、(2)、(3)、(5) 和 (6) 是同一化合物的不同构象。当最长的碳键写成直线式时, 这样变得显而易见了。(4) 代表不同的化合物。



氧原子有两个简并原子轨道 p_y 和 p_z , 它们与氢形成两个相同的键。如果氧原子用这些原子轨道形成键, 其键角就是 90° , 为 y 轴和 z 轴之间的角度。实际上这键角为 105° , 接近 109.5° , 因此假定氧原子用的是 sp^3 杂化轨道。



2. 3 在原子轨道中, s 特性越多, 该原子轨道的能量越低。所以, 能量降低的顺序是: $p > sp^3 > sp^2 > sp > s$ 。

2. 4 杂化轨道可以 (1) 较好地部分重叠和 (2) 提供较大的键角, 因而减少了电子对之间的排斥力和使键有较大的稳定性。

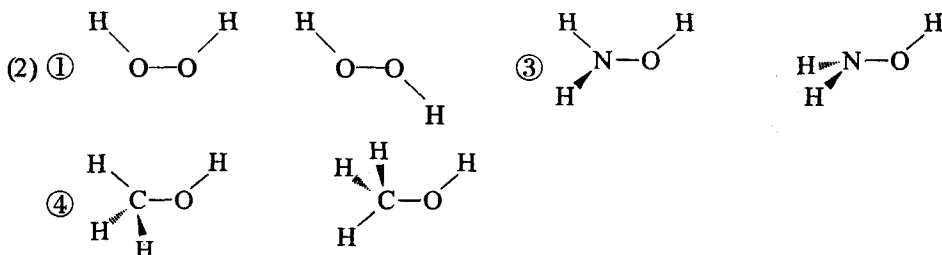
2. 5 (1) 否。具有交叉式构象和重叠式构象的能量之间有无数构象。为了简化, 我们只关心能量最小值和最大值的构象。

(2) 交叉式具有最小的能量，因此它是占优势的构象。

(3) 部分重叠式构象变得较多。

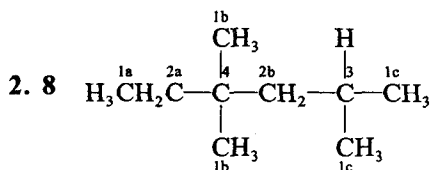
2.6 (1) 一个化合物应该至少要有三个依次连续的单键序列，才存在不同的构象。①、③、

④有这样的序列，在②中 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 的三个单键不是依次连续的，不存在不同的构象。



在每一种情况中，首先画的是重叠式构象，其次是交叉式构象。

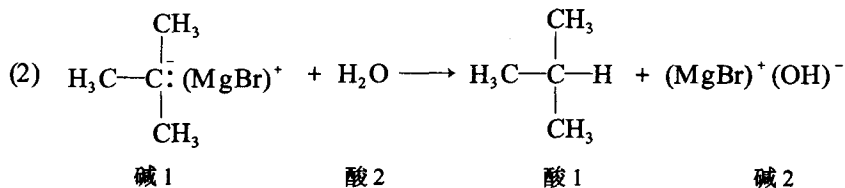
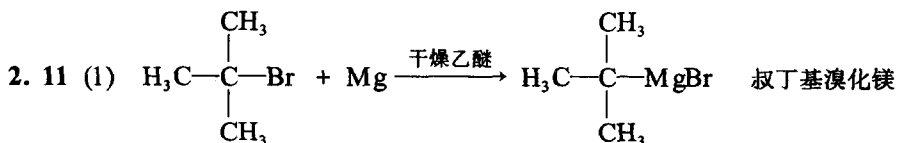
2.7 计算值不正确，假定自由旋转不受限制，以致所有的构象存在的可能性都是相等的。由于乙烷的大多数分子是交叉式构象，所以结构的混乱度少于计算值，实际观察测的熵值也较小。这种不符合导致产生各种构象具有不同的能量的概念。



2.9 (1) 最长碳链有七个碳原子，这类化合物命名为庚烷的衍生物，3, 3, 4, 5-四甲基-4-乙基庚烷。

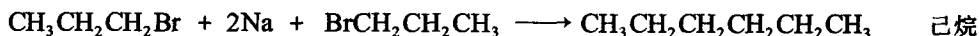
(2) 2, 2-二甲基-4-丙基辛烷。

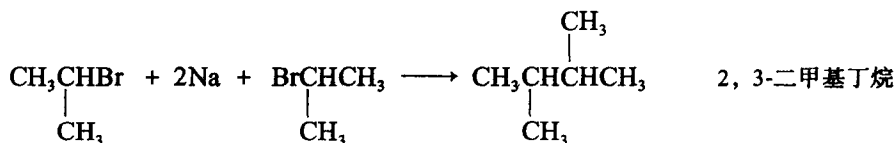
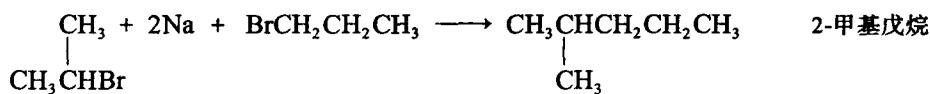
2.10 这两个同分异构体都是非极性分子。因此，这里主要是另一种因素起作用，即分子的形状对沸点的影响。正戊烷分子的形状像长棒，而新戊烷分子像球体。长棒能沿着它的整个长度接触；球体只能在一点上接触。两个分子间接触得越多，色散力就越大。因而，正戊烷的沸点较高。



(3) 叔丁基负离子接受一个重氢离子形成 2-甲基-2-重氢丙烷， $(\text{CH}_3)_3\text{CD}$ 。

2.12 结果生成三种烷烃的混合物：



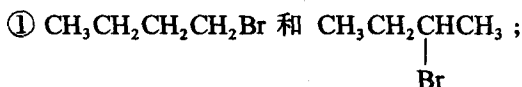


2. 13 (1) 在分子中活性的部位常常有一个或多个未共用电子对、极性键、缺电子或扩大的八隅体的原子。烷烃都没有这些部位。

(2) C—C 键的能量 ($\Delta H = +345.6 \text{ kJ/mol}$) 比 C—H 键 ($\Delta H = +415.3 \text{ kJ/mol}$) 的能量低一些。

(3) 在室温下反应速度很慢, 这是因为反应有很高的 $\Delta H^\ddagger$ 。

2. 14 (1) 这里有两种 H 原子, 每种化合物可能有两种异构体:



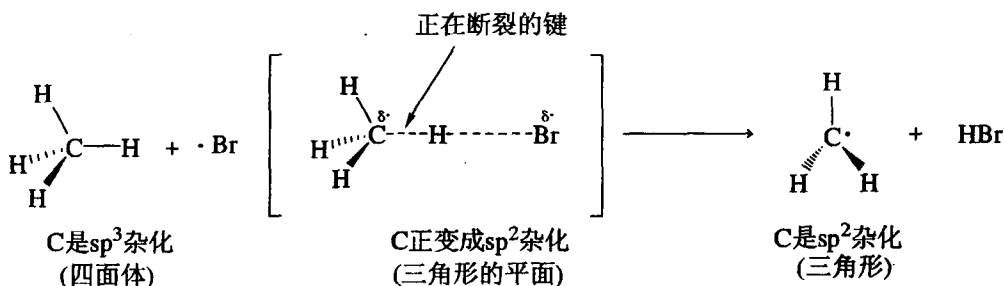
(2) 一般来说, 溴代反应中活性不同完全可决定产物的产量, 在此反应中几率效应显得不重要。① 由 2°H 被取代生成 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$; ② 由 3°H 被取代生成 $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_3$ 。



X_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
$\Delta H/(\text{kJ/mol})$	+154.8	+242.5	+188.3	+150.6

$\Delta H^\ddagger$ 总是与反应的 ΔH 有联系。可是在这个反应里 $\Delta H^\ddagger$ 和 ΔH 是同一的, 在简单的分子裂解反应里, 形成的自由基和过渡态具有一样的焓值。如果仅仅根据这个反应, 碘有最小的 ΔH 和 $\Delta H^\ddagger$, 反应将最快。类似, 氯有最大的 ΔH 和 $\Delta H^\ddagger$, 反应将进行得最慢。但是, 实际上的反应速度顺序是: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。所以, 键引发阶段不是决定反应速度的反应。

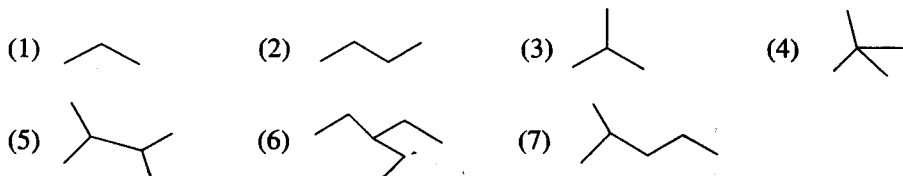
2. 16 在过渡态里, Br 正失去自由基性质, 同时碳正在变成自由基; 两个原子具有部分自由基特性。碳原子发生的杂化作用改变如下所示。



2. 17 这些不同可以概括如下：

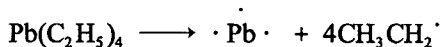
	氯代反应	溴代反应
过渡态形成的时间	反应中快一些	反应中慢一些
断裂的 C—H 键的极性	低些, $\text{H}_3\text{C}\cdots\cdots\text{H}\cdots\cdots\text{Cl}$	高些, $\text{H}_3\text{C}\cdots\cdots\text{H}\cdots\cdots\text{Br}$
碳自由基特性	少些	多些
过渡态更类似	反应物	产物

2. 18 在这种方法中, 用直线表示 C—C 键和所有官能团与 C 的键合, 其键角取近似角度。

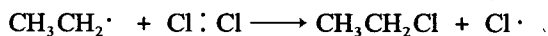


2. 19 首先选择出极端的情况。正己烷③的碳链最长, 因此它的沸点最高; 2, 2-甲基丁烷①分子几乎是球形的, 它的表面积最小, 它的沸点最低; 3-甲基戊烷是②。

2. 20 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 容易发生 $\text{Pb}-\text{C}$ 键的热裂解。



$\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ 随即产生 $\text{Cl}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$ 开始引发出链的传递阶段。



2. 21 自由基的稳定性: (3) > (1) > (2)。

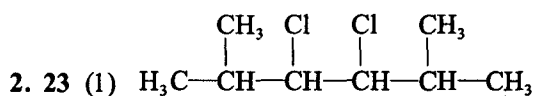
四、补充题解答

2. 22 最长碳链是己烷自己。 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。如果我们用五个碳原子的碳链, 一个甲基既可以安排在 C^2 或 C^4 上得 2-甲基戊烷, 也可以安排在 C^3 上, 得另一种异构体, 3-甲基戊烷。

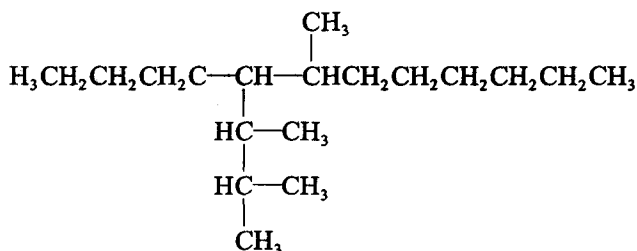


具有四个碳原子的碳链, 应加上一个 CH_2CH_3 或两个 CH_3 作支链, 才能使碳原子总数为 6。因为安排 CH_2CH_3 在碳链的任何位置都伸长碳链 (会使碳链的碳原子数大于主链), 所以这种情况下不考虑在内。加两个 CH_3 基, 避免伸长碳链, 只能安排在中间碳链上。如果两个 CH_3 基引入同一碳原子上, 得到的同分异构体是 2, 2-二甲基丁烷。在每个中间的碳原子上安排一个 CH_3 基, 得到异构体 2, 3-二甲基丁烷。





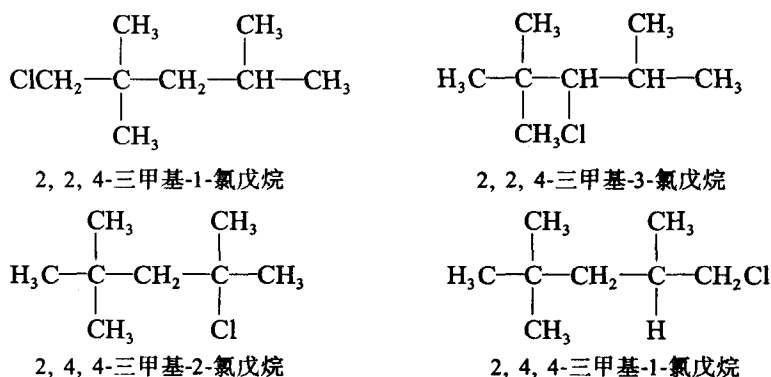
(2) 圆括号内的基团与第五个 C 相结合, 这基团是丙基。在它的第 1 和第 2 个 C 原子上带有两个 CH₃ (用 1' 和 2' 表示), 此编号是从与主链相连的 C 开始的。



2.24 (1) 这里有四种类型的 H 原子, $(\overset{1}{\text{CH}_3})_2\overset{2}{\text{CH}}\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{4}{\text{CH}_3}$, 因此有四种同分异构体。

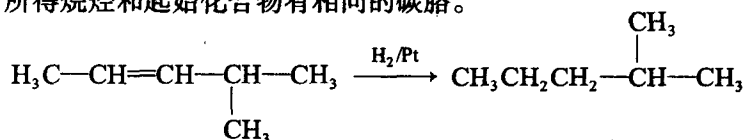


(2) $(\overset{1}{\text{CH}_3})_3\overset{2}{\text{C}}\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{4}{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$, 这分子中有四种不同的 H 原子, 故有四个异构体。

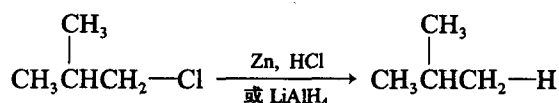


2.25 原子轨道是一个原子中电子运动状态, 可以容纳的空间区域。杂化原子轨道是为了解释从一定数目的原子轨道形成相同的化学键在数学上杜撰的, 分子轨道是分子中电子运动状态, 供给电子在整个分子运动的空间区域。定域分子轨道是假设提供给成键电子的在两个成键原子之间运动的空间区域。

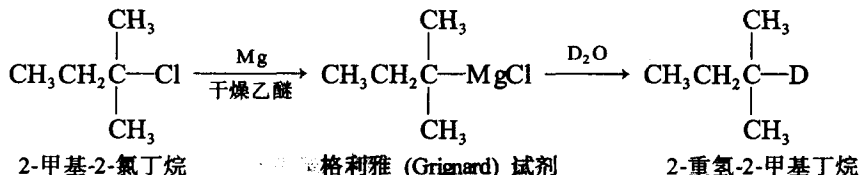
2.26 (1) 所得烷烃和起始化合物有相同的碳路。



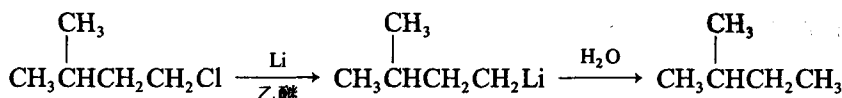
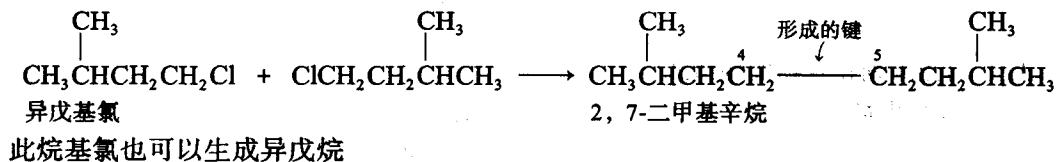
(2) 氯代烷和烷烃有相同的碳路。



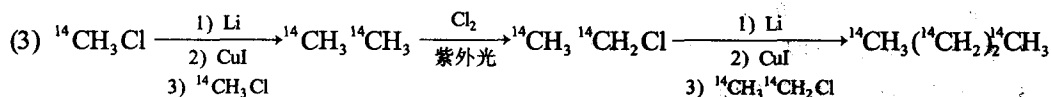
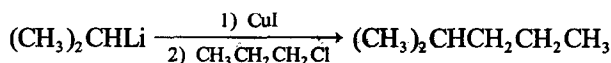
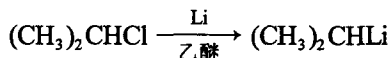
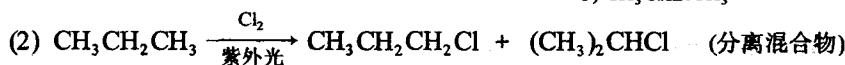
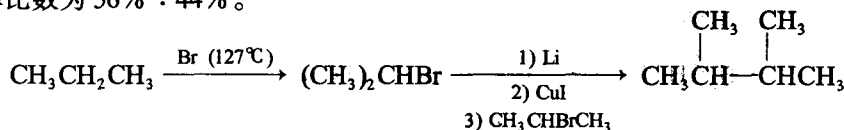
(3) 格利雅 (Grignard) 试剂与 D_2O 反应, 可使 D 与 C 成键。



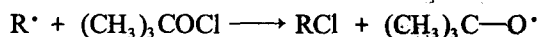
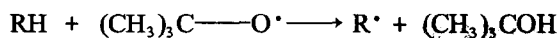
2. 27 从这些反应确定化合物的结构。首先考虑产物的结构, 然后从这些反应推论它们的生成物。与 Na 反应的产物应是对称分子, 是 C^4 和 C^5 之间成键而形成 2, 7-二甲基辛烷。这种产物只有 RX 是异戊基氯才会生成:



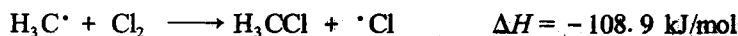
2. 28 (1) 由连接两个异丙基氯制得的是对称分子。丙烷溴代优越于氯代反应, 这是因为溴代反应中异丙基溴和正丙基溴的产率比为 96% : 4%。在氯代反应中异丙基氯的产率和正丙基氯的产率比为 56% : 44%。



2. 29 链传递阶段应形成产物, 同时也要产生链传递自由基。叔丁醇的生成反应建议是由叔丁氧自由基取代 RH 中的 H 形成的, 而不是由氯原子取代而形成的。这步反应是:



$\text{R}^\bullet$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}^\bullet$ 是链传递自由基。



290 kJ/mol 的能量不足以离解 C—H 键, 而离解 C—H 键需要 435.1 kJ/mol 的能量。所以甲烷的离解不在引发阶段。最后一步是不合理的, 由于这是键的终止, 它与一个光子能量激发可使数千甲烷分子被氯代的事实不一致。