

有机化学

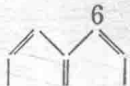
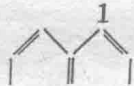
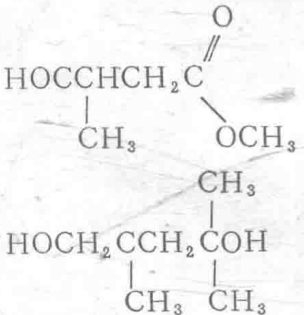
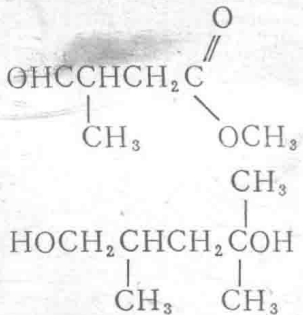
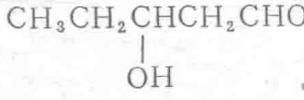
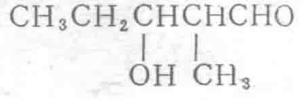
(第二版)

问题与习题解答

上册

一九八七年二月

·五校编《有机化学》第二版上册勘误表

页	行	误	正
33	图 2—10	12.4—25.5	18.4—25.5
38	17	碘	溴
42	5	431—435.1	435.1—431
46	倒 8	-41.8 KJ/mol	-22 KJ/mol
	倒 6	-39.8 KJ/mol	-33 KJ/mol
98	倒 3	28+30	117.2+125.6
99	2	28+28	117.2+117.2
134	10	问题 9—5	问题 6—5
241	倒 1		
261	10	SP ²	SP ³
347	倒 6		
353	8		
117	图中	27	23

说 明

由五校合编的《有机化学》(第二版)已经出版,书内未附上问题及习题的解答。根据广大教师的强烈要求,乃在五校部分答案的基础上工作,汇编成册,分上下二册,作内部发行,以供教师参考。因为不少问题及习题答案往往不止一种,所以,本解答所列出的仅能作参考答案。

编 者

一九八七年二月

目 录

(上册)

第一章	绪论.....	(1)
第二章	烷烃.....	(2)
第三章	单烯烃.....	(9)
第四章	炔烃和二烯烃.....	(19)
第五章	脂环烃.....	(27)
第六章	对映异构.....	(34)
第七章	芳烃.....	(52)
第八章	现代物理实验方法的应用.....	(65)
第九章	卤代烃.....	(74)
第十章	醇、酚、醚.....	(88)
第十一章	醛和酮.....	(109)

第一章 绪 论

1. 解：甲基橙分子中各原子数目之比为：

$$\text{C}: 51.4/12 = 4.3 \quad 4.3/0.3 = 14.3$$

$$\text{H}: 4.3/1 = 4.3 \quad 4.3/0.3 = 14.3$$

$$\text{N}: 12.8/14 = 0.9 \quad 0.9/0.3 = 3$$

$$\text{S}: 9.8/32 = 0.3 \quad 0.3/0.3 = 1$$

$$\text{Na}: 7.0/23 = 0.3 \quad 0.3/0.3 = 1$$

$$\text{O}: [100 - (51.4 + 4.3 + 12.8 + 9.8 + 7.0)] \div 16 \\ = 0.92 \quad 0.92/0.3 = 3$$

$$\therefore \text{C}:\text{H}:\text{N}:\text{S}:\text{Na}:\text{O} = 14:14:3:1:1:3$$

甲基橙的实验式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{SNa}$

2. 解：每一分子胰岛素中可能含有硫原子数为：

$$5734 \times 0.034 \div 32 = 6$$

3. 解： $\because (\text{CH}) \times n = 78 \quad (12+1) \times n = 78$

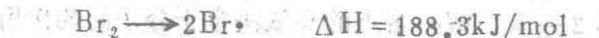
$$n = 6 \quad \therefore \text{其分子式为 } \text{C}_6\text{H}_6$$

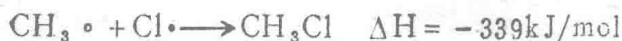
4. 解：乙烷分子中 C-H 键能为 415.3 kJ/mol

乙烷分子中 C-C 键能为 345.6 kJ/mol

$\therefore$ C-C 键先断裂。两者均为吸热反应。

5. 解：

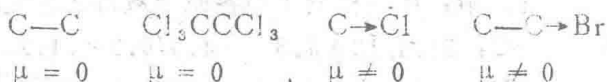




6. 解:



7. 解:



8. 解: 略

第二章 烷 烃

问 题

2—1 解: 见本章习题 1

2—2 解: 见本章习题 1

2—3 解: 1S和2P, 2P和2P都能形成 σ 键, 成键的条件是只要它们沿键轴方向接近达到最大重叠时就能形成 σ 键。

2—4 解: 由于 SP^3 轨道之间的夹角为 $109^\circ 28'$, 所形成的化学键的键角也应为 $109^\circ 28'$, 实际上只有对称结构的烷烃才有这样的键角, 大多数的烷烃的键角在 $111^\circ \sim 113^\circ$, 尽管如此, 仍接近于 $109^\circ 28'$, 故碳链呈锯齿状, 在结晶状时, 碳链排列得整齐。

2—5 解: 熔点的高低决定于分子间的作用力。正戊烷是由奇数碳原子组成的碳链, 比之异戊烷有较高的对称

性，故正戊烷分子排列较为紧密，分子间的作用力也就大一些，所以其熔点高一些。新戊烷为高对称性分子，分子间的作用力更大，晶格能较高，故其熔点最高。

2—6 解：氯与甲烷起反应的活化能较低，故氯与甲烷在光照下较之溴与甲烷在同样条件下易起反应。

习 题

1. 解：

异构体的简化式

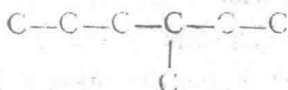
系统命名法命名



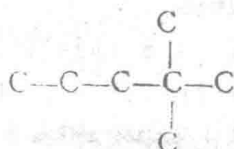
庚 烷



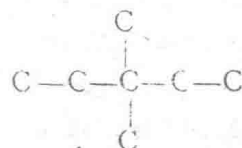
2—甲基己烷



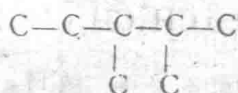
3—甲基己烷



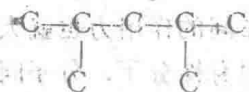
2, 2—二甲基戊烷



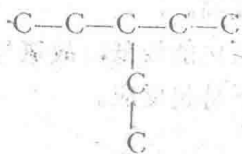
3, 3—二甲基戊烷



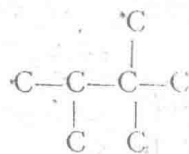
2, 3—二甲基戊烷



2, 4-二甲基戊烷



3-乙基戊烷



2, 2, 3-三甲基丁烷

2. 解:

- (1) 3-乙基庚烷 (2) 2, 3-二甲基戊烷

- (3) 2, 2, 4-三甲基戊烷

- (4) 2, 5-二甲基-3-乙基己烷

- (5) 4-甲基-3, 3-二乙基-5-异丙基辛烷

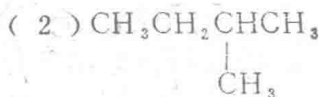
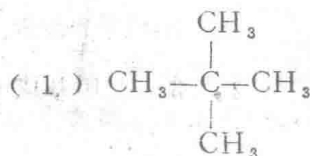
- (6) 2—甲基—4,5—二乙基庚烷

- (7) 4-甲基-5-乙基辛烷 (8) 同(7)

注：当分子结构中有几条支链或同时存在两个以上取代基时，则在名称中支链或取代基按立体化学中次序规则列出。

3. 解: 略。

4. 解:



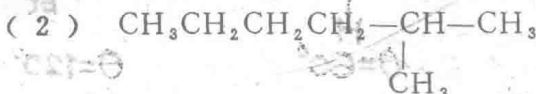
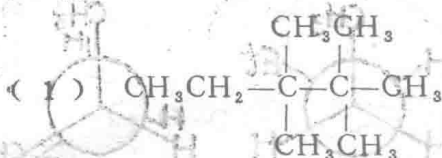
2, 2-二甲基丙烷

2-甲基丁烷

(3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

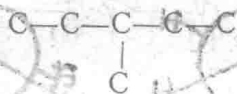
戊烷

5. 解:

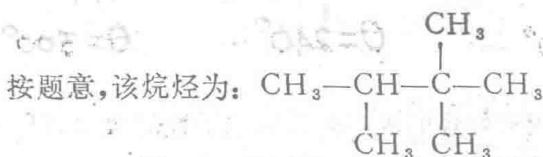


(3) $\therefore \text{C}_n\text{H}_{2n+2} = 86 \quad n = 6$

$\therefore$ 该烷烃为 C_6H_{14} , 含一个支链甲基的异构体为:



(4) $\therefore \text{C}_n\text{H}_{2n+2} = 100 \quad n = 7$

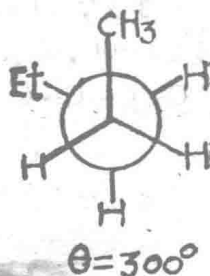
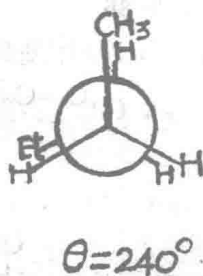
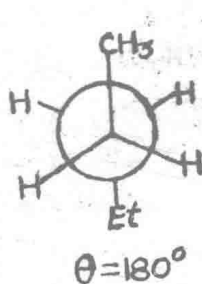
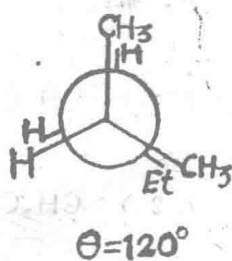
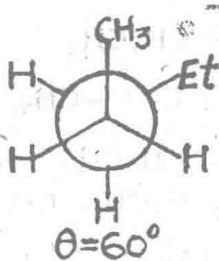
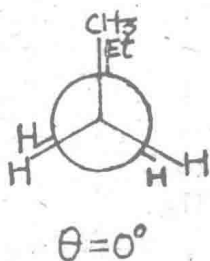


6. 解: (1) 两者相同, 从正四面体概念出发, 只有一种构型, 仅为一种构型两种不同的投影式。(2) 两者相同, 均为己烷的锯齿式, 若把其中一个翻过来便可重叠。

7. 解: 丙烷分子中的 $\text{C}-\text{C}$ 键是两个碳原子以 SP^3 杂化轨道沿键轴方向接近达到最大重叠所形成的化学键。
 $\text{C}-\text{H}$ 键是碳原子的 SP^3 轨道与氢原子的 1S 轨道所形成的化学键。

8. 解: (1) 为同一构象;

2.3

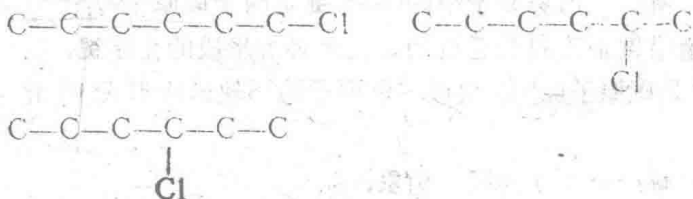


10. 解: 因为烷烃的沸点随着碳原子数的增加而升高, 同数碳原子的烷烃随着支链的增加而下降。因此,

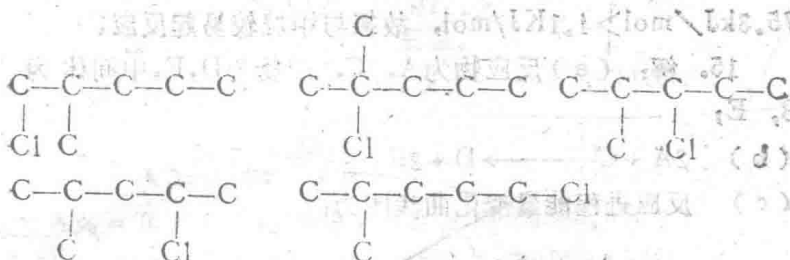
十二烷 > 正庚烷 > 正己烷 > 2-甲基戊烷

11. 解:

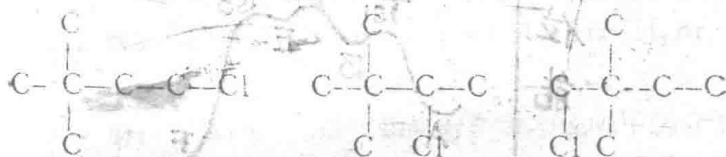
(1) 正己烷的一氯代产物有 3 种:



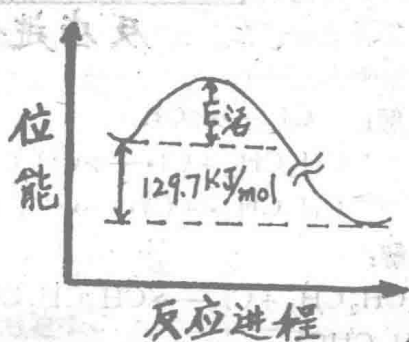
(2) 异己烷的一氯代产物有 5 种:



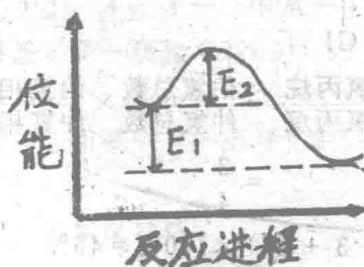
(3) 2, 2-二甲基丁烷的氯代产物有 3 种:



12. 解:



13. 解:

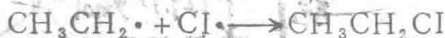
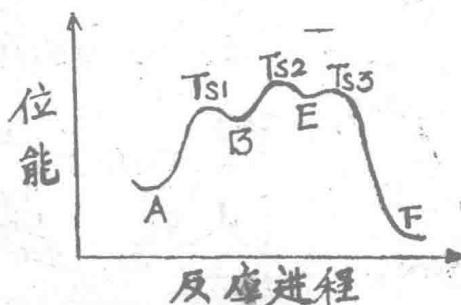


14. 解：溴和甲烷起卤代反应 $E_{\text{活}}$ 为 75.3 kJ/mol , $75.3 \text{ kJ/mol} > 4.1 \text{ kJ/mol}$, 故氯与甲烷较易起反应。

15. 解：(a) 反应物为 A, C, 产物为 D, F, 中间体为 B, E;



(c) 反应进程能量变化曲线图为：



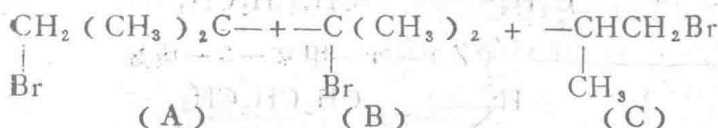
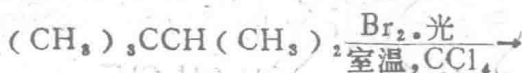
17. 解：



$$\frac{1\text{—氯丙烷}}{2\text{—氯丙烷}} = \frac{\text{伯氢总数}}{\text{仲氢总数}} \times \frac{\text{伯氢相对活性}}{\text{仲氢相对活性}} = \frac{6}{2} \times \frac{1}{4} = \frac{3}{4}$$

$3 \div (3 + 4) \times 100\% = 43\%$

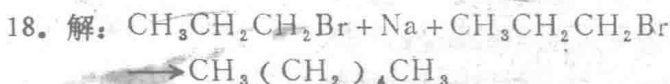
$$4 + (3 + 4) \times 100\% = 57\%$$



$$\text{A}\% = 9 \div (9 + 1600 + 6) \times 100\% = 0.6\%$$

$$\text{B}\% = 1600 \div (9 + 1600 + 6) \times 100\% = 99\%$$

$$\text{C}\% = 6 \div (9 + 1600 + 6) \times 100\% = 0.4\%$$



19. 解: 甲烷的一元取代物只有一种, 说明甲烷分子中四个氢原子等同, 若用正方平面构型表示, 虽然可以说明四个氢身分等同, 但键角不符合 $109^\circ 28'$ 。若用梯形构型, 则键角不符合 $109^\circ 28'$, 键长也不相等。故不能用正方平面构型及梯形构型来表示。

第三章 单烯烃

问 题

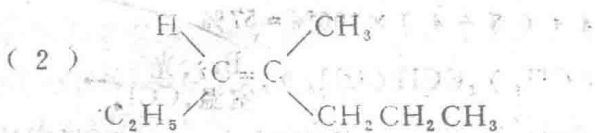
3—1 解: 见习题 1。

3—2 解: (1) 2, 4, 4—三甲基—1—戊烯

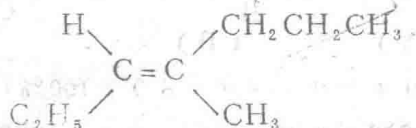
(2) 4—甲基—3—庚烯 (若 C_3H_7 为 $n-\text{C}_3\text{H}_7$ 时)

2, 3—二甲基—3—庚烯 (若 C_3H_7 为 $i-\text{C}_3\text{H}_7$ 时)

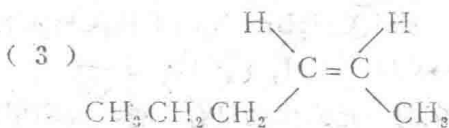
3—3 解: (1) 无顺反异构



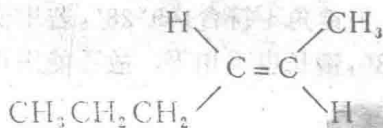
(Z) — 4 — 甲基 — 3 — 庚烯



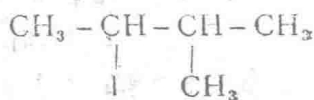
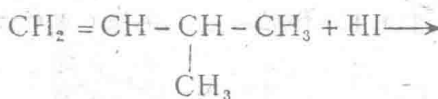
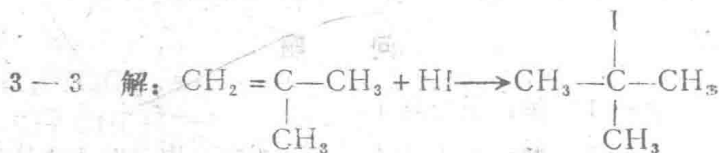
(E) — 4 — 甲基 — 3 — 庚烯

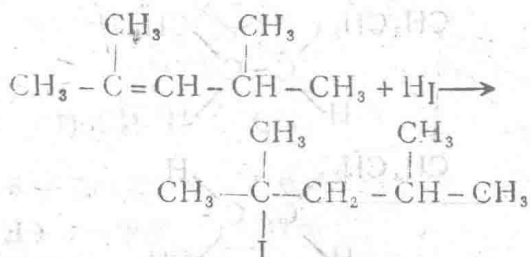


(Z) — 2 — 己烯



(E) — 2 — 己烯





3—5 解：甲为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$

3—6 解： H^+ 不能形成鎧离子，因为氢原子半径很小 ($0.32\text{\AA}$)，若形成环状鎧离子，则因轨道间重叠程度小，环张力较大而不稳定，破裂成正碳离子。

〔注〕生成了鎧离子后，既阻止了环绕碳碳单键的自由旋转同时也对阴离子从三元环正面进攻起阻碍作用，使之必须反面进攻。

〔注〕：我们认为后一问题中的鎧离子是指溴鎧离子等，与前一问没有直接关系。

习 题

1. 解： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1—戊烯

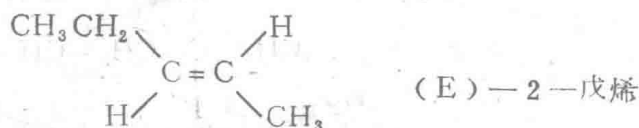
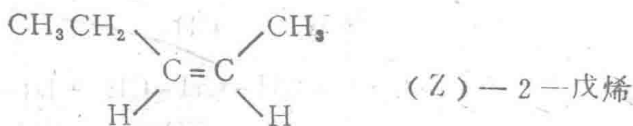
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 2—甲基—1—丁烯



$\text{CH}_3\text{CHCH}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 3—甲基—1—丁烯



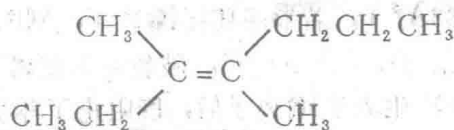
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 2—甲基—2—丁烯



2. 解: (1) 4-甲基-2-乙基-1-戊烯

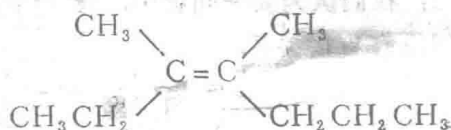
(2) (E)-3, 4-二甲基-3-庚烯

反-3, 4-二甲基-3-庚烯



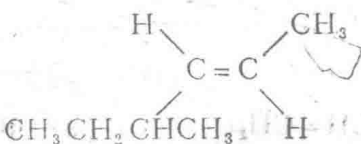
(Z)-3, 4-二甲基-3-庚烯

顺-3, 4-二甲基-3-庚烯



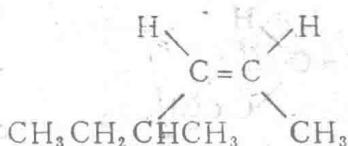
(3) (E)-4-甲基-2-己烯

反-4-甲基-2-己烯



(Z)-4-甲基-2-己烯

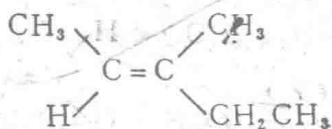
顺-4-甲基-2-己烯



(4) 5, 5-二甲基-3-乙基-1-己烯

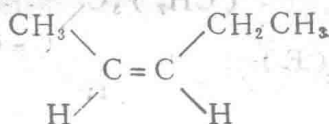
(5) (E)-3-甲基-2-戊烯

顺-3-甲基-2-戊烯



(Z)-3-甲基-2-戊烯

反-3-甲基-2-戊烯



当顺反命名与Z, E命名矛盾时, 以Z, E命名为好。

(6) (Z)-1-氯-1-溴-1-丁烯

