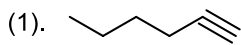


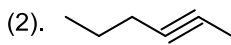
第四章炔烃和二烯烃

1. 写出 C_6H_{10} 的所有炔烃异构体的结构式,并用系统命名法命名之。

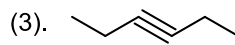
解答:



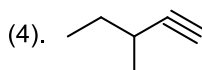
1-己炔



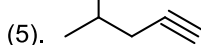
2-己炔



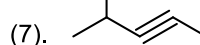
3-己炔



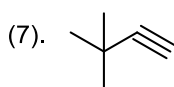
3-甲基-1-戊炔



4-甲基-1-戊炔

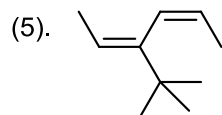
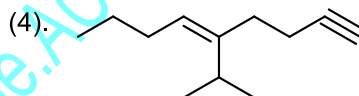
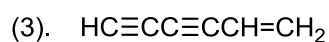
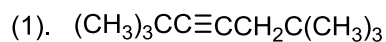


4-甲基-2-戊炔



3,3-二甲基-1-丁炔

2. 命名下列化合物。



解答:

(1). 2,2,6,6-四甲基-3-庚炔

(2). (Z)-4-甲基-2-庚烯-5-炔 (E)-4-甲基-2-庚烯-5-炔

(3). 1-己烯-3,5-二炔

(4). (Z)-5-异丙基-5-壬烯-1-炔

(5). (2E,4Z)-3-叔丁基-2,4-己二烯

3. 写出下列化合物的结构式,并用系统命名法命名。

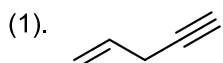
(1). 烯丙基乙炔

(2). 丙烯基乙炔

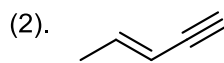
(3). 二叔丁基乙炔

(4). 异丙基仲丁基乙炔

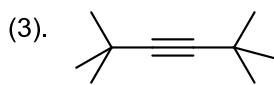
解答:



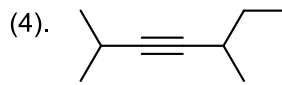
1-戊烯-4-炔



3-戊烯-1-炔



2, 2, 5, 5-四甲基-3-己炔



2, 5-二甲基-3-庚炔

4. 写出下列化合物的构造式，并用系统命名法命名之。

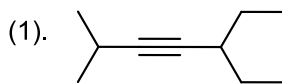
(1). 5-ethyl-2-methyl-3-heptyne

(2). (Z)-3,4-dimethyl-4-hexen-1-yne

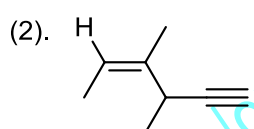
(3). (2E,4E)-hexadiene

(4). 2,2,5-trimethyl-3-hexyne

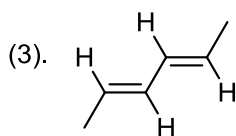
解答:



2-甲基-5-乙基-3-庚炔



(Z)-3, 4-二甲基-4-己烯-1-炔



(2E, 4E)-己二烯



2, 2, 5-三甲基-3-己炔

5. 下列化合物是否存在顺反异构体，如存在则写出其构型式。

(1). $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$

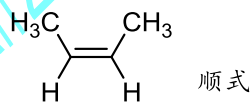
(2). $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_3$

(3). $\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$

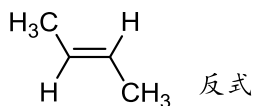
(4). $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$

解答:

(1) 有顺反异构体:



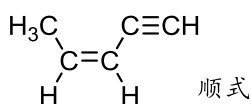
顺式



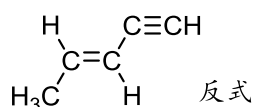
反式

(2) 和 (3) 没有顺反异构体;

(4) 有顺反异构体:



顺式

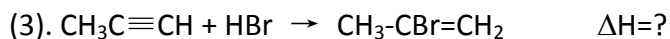


反式

6. 利用共价键的键能计算如下反应在 25°C 气态下的反应热。

(1). $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CHBr}=\text{CHBr}$

$\Delta H=?$



解答:

$$\begin{aligned} (1) \Delta H &= E_{\pi} + E_{\text{Br}-\text{Br}} - E_{\text{C}-\text{Br}} \\ &= (835.1 - 610) + 188.3 - 2 \times 284.5 \\ &= -155.6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) \Delta H &= E_{\pi} - E_{\text{C}-\text{C}} \\ &= (835.1 - 610) - 345.6 \\ &= -120.5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3) \Delta H &= E_{\pi} + E_{\text{H}-\text{Br}} - E_{\text{C}-\text{Br}} - E_{\text{C}-\text{H}} \\ &= (835.1 - 610) + 368.2 - 415.3 - 284.5 \\ &= -106.5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

7. 1,3-戊二烯氢化热的实测值为 226 kJ mol^{-1} , 与 1,4-戊二烯相比, 它的离域能是多少?

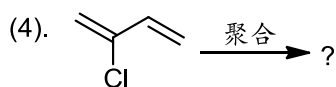
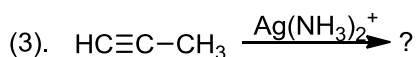
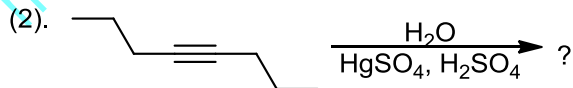
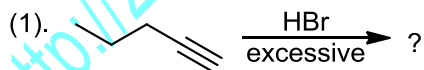
解答:

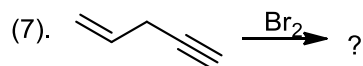
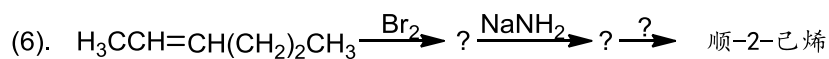
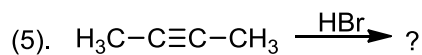
1,4-戊二烯氢化热预测值为 $2 \times 125 = 250 \text{ kJ mol}^{-1}$;

1,3-戊二烯氢化热实测值为 226 kJ mol^{-1} ;

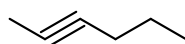
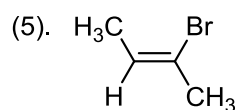
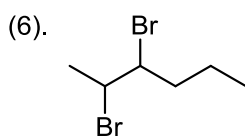
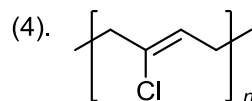
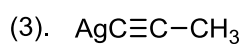
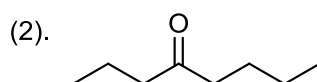
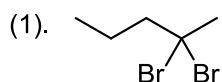
1,3-戊二烯的离域能为 $250 - 226 = 24 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

8. 写出下列反应的产物。

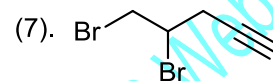




解答:



H_2 , Lindlar cat.

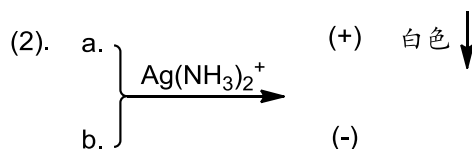
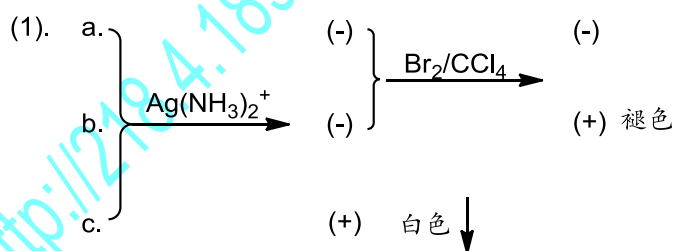


9. 用化学方法区别下列各化合物:

(1). a. 2-甲基丁烷、b. 3-甲基-1-丁炔、c. 3-甲基-1-丁烯;

(2). a. 1-戊炔、b. 2-戊炔。

解答:



10. 1.0 g 戊烷和戊烯的混合物, 使 5mL Br_2-CCl_4 溶液(每 1000 mL 含 Br_2 160 g). 褪色。求此混合物中戊烯的质量分数。

解答: 35%.

11. 有一炔烃, 分子式为 C_6H_{10} , 当它加氢后可生成 2-甲基戊烷, 它与硝酸银氨溶液作用生成白色沉淀。求这一炔烃的构造式。

解答: 该化合物的构造式为: $(CH_3)_2CHCH_2C\equiv CH$.

12. 某二烯烃和一分子溴加成的结果生成 2,5-二溴-3-己烯, 该二烯烃经臭氧化还原水解而生成两分子 CH_3CHO 和一分子 $OHC-CHO$ 。

(1). 写出某二烯烃的构造式;

(2). 若上述的二溴加成物, 再加一分子溴, 得到的产物是什么?

解答:

(1). 该二烯烃的构造式为: $CH_3CH=CHCH=CHCH_3$.

(2). 加成产物为: $CH_3CHBrCHBrCHBrCHBrCH_3$.

13. 某化合物的相对分子质量为 82, 每摩尔该化合物可吸收 2 mol 的 H_2 , 当它和 $Ag(NH_3)_2^+$ 溶液作用时, 没有沉淀生成; 当它吸收 1 mol H_2 时, 产物为 2,3-二甲基-1-丁烯, 写出该化合物的构造式。

解答:

该化合物的构造式为: $CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$, 命名为 2,3-二甲基-1,3-丁二烯。

14. 从乙炔出发合成下列化合物, 其它试剂可以任选。

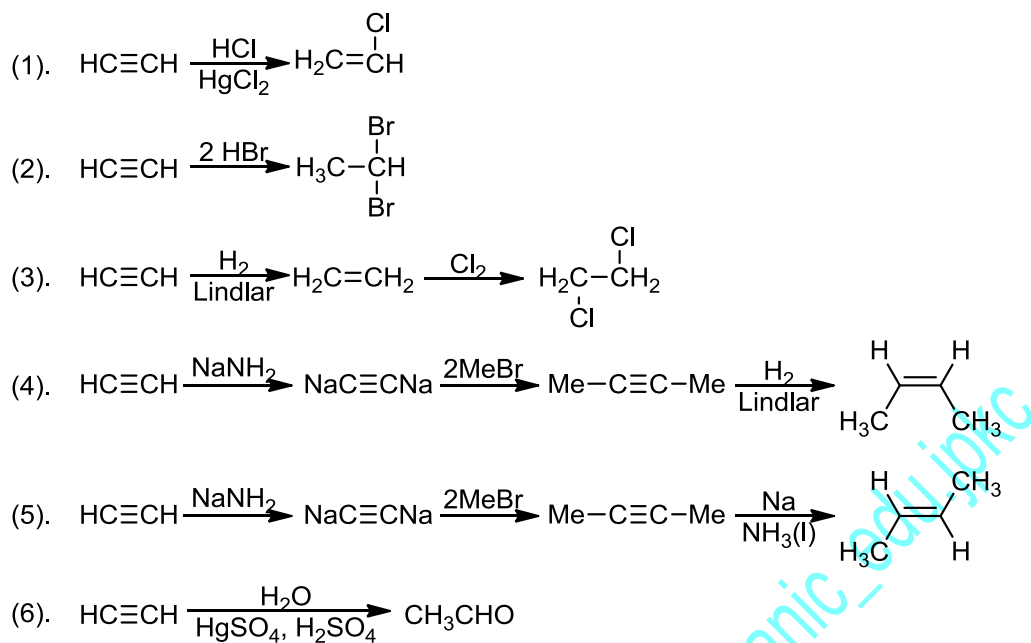
(1). 氯乙烯 (2). 1,1-二溴乙烷

(3). 1,2-二氯乙烷 (4). 1-戊炔

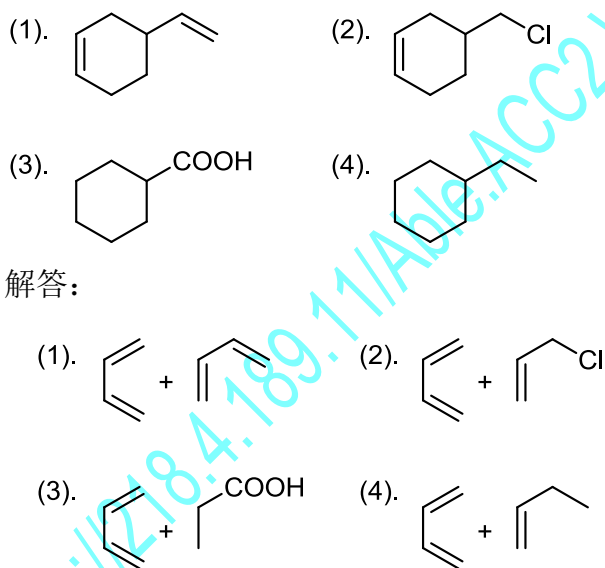
(5). 2-己炔 (6). 顺-2-丁烯

(7). 反-2-丁烯 (8). 乙醛

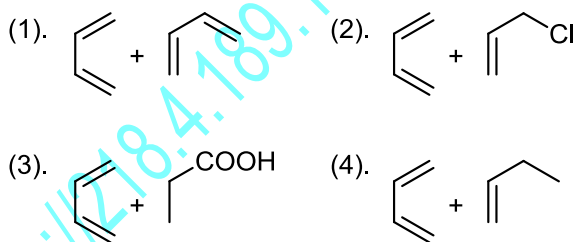
解答:



15. 指出下列化合物可由哪些原料通过双烯合成制得。

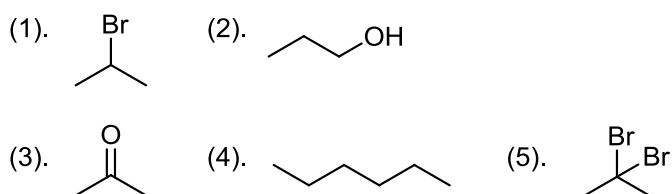


解答:

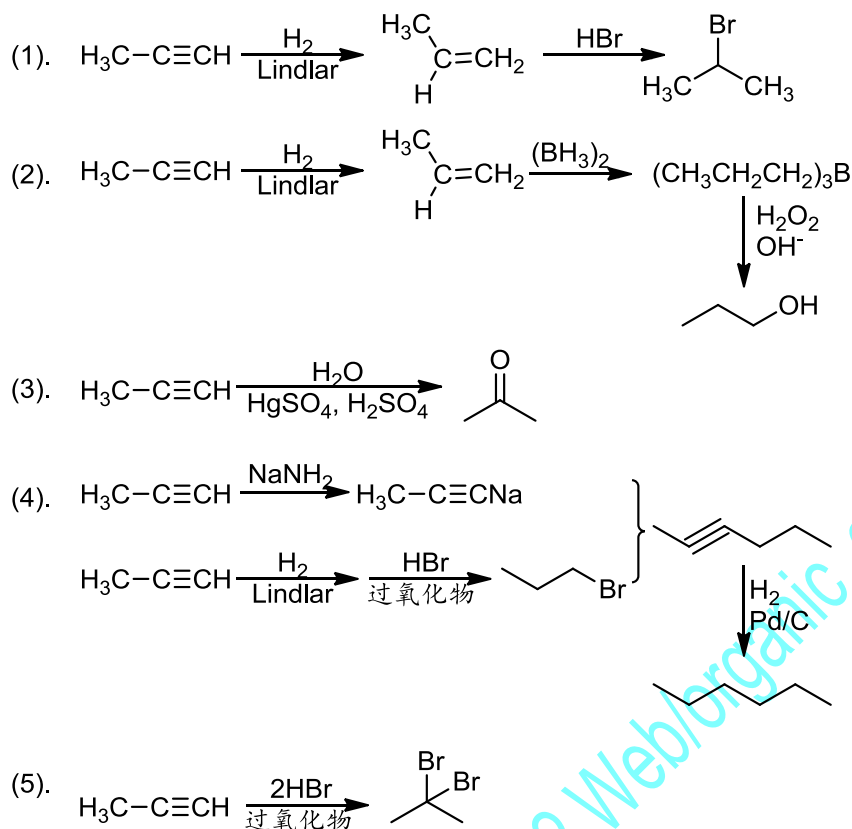


(3)/(4) 双烯加成后再催化加氢。

16. 以丙炔为原料合成下列化合物。



解答:



17. 何为平衡控制？何为速率控制？解释下列事实：

- (1). 1,3-丁二烯和 HBr 加成时，1,2-加成比 1,4-加成快？
 (2). 1,3-丁二烯和 HBr 加成时，1,4-加成比 1,2-加成产物稳定？

解答：

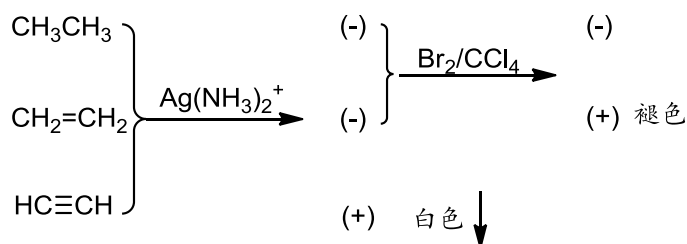
平衡控制：又称为热力学控制，是指通过控制反应温度和反应时间等因素，使反应到达平衡点，从而有利于形成热力学稳定性高的产物。

速率控制：又称为动力学控制，是指当一种反应物可以向多种产物方向转变时，利用反应速率的不同来控制反应产物组成和比例的方法。此时，产物的比例与其热力学稳定性的大小没有直接关系。

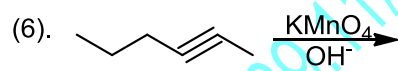
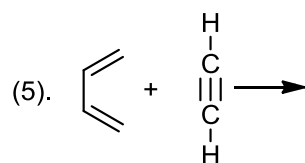
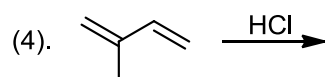
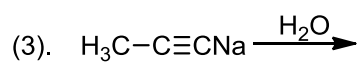
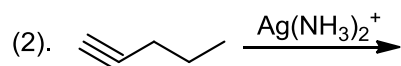
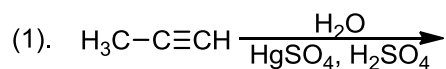
- (1). 1,2-加成反应活化能低，控制较低反应温度可以使 1,2-加成反应快速进行，即速率控制；
 (2). 1,4-加成反应活化能高，但产物稳定，通过延长反应时间或提高反应温度，使 1,4-加成反应产物成为优势产物，即平衡控制。

18. 用什么方法区别乙烷、乙烯、乙炔？用方程式表示。

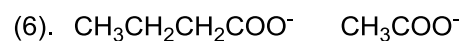
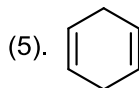
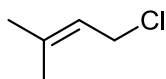
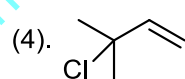
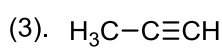
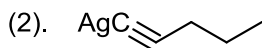
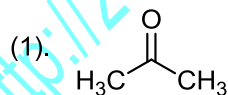
解答：



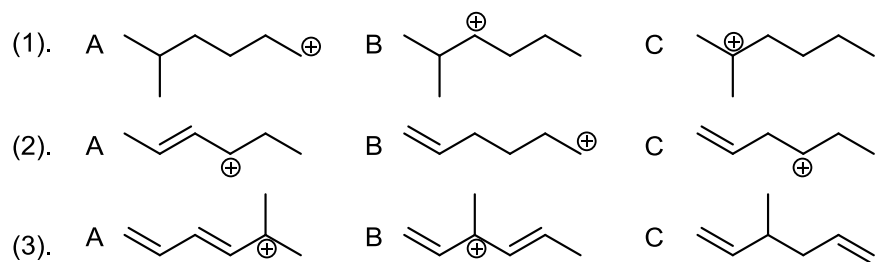
19. 写出下列各反应中“？”的化合物的构造式。



解答：



20. 将下列碳正离子按稳定性由大到小排列成序。



解答:

(1). C>B>A (2). A>C>B (3). B>A>C