

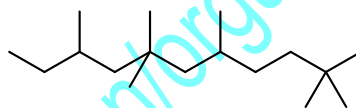
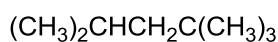
第二章 烷 烃

课本插图

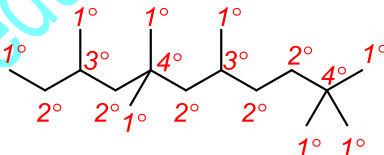
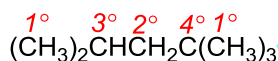
问题 2-1 写出庚烷(C_7H_{16})的同分异构体的构造简式和键线式。

解答：庚烷(C_7H_{16})的同分异构体的构造简式为：正庚烷($CH_3(CH_2)_5CH_3$)；
2-甲基己烷($(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH_3$)；3-甲基己烷($CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$)；
2,2-二甲基戊烷($(CH_3)_3CCH_2CH_2CH_3$)；3,3-二甲基戊烷($CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$)；
2,3-二甲基戊烷($(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2CH_3$)；
2,4-二甲基戊烷($(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)_2$)；3-乙基戊烷($CH_3CH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_3$)；
2,2,3-三甲基丁烷($(CH_3)_3CCH(CH_3)_2$)。键线式略。

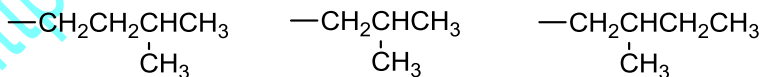
问题 2-2 标出下列化合物的伯仲叔季碳原子。



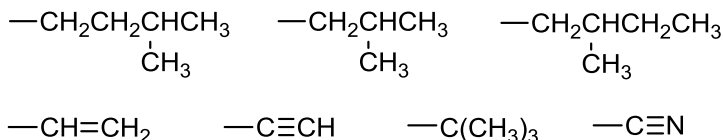
解答：



问题 2-3 将下列基团按照持续规则排列（“较优”的基团写在后）。



解答：

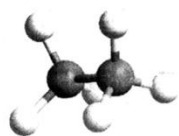


问题 2-4 用系统命名法写出问题 2-1 中庚烷各种同分异构体的名称。（略）

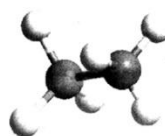
问题 2-5 为什么在结晶状态时，烷烃的碳链排列一般成锯齿状。

解答：烷烃在气态或液态时由于 σ 键自由旋转而成多种曲折形式，只有在结晶状态时，烷烃的碳链排列整齐，原子间的距离最远，结构最紧密，能量体系最低，所以呈锯齿状。

问题 2-6 根据下列分子的球半模型，写出其楔形透视式、锯架透视式和纽曼投影式。

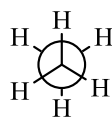
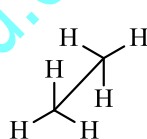
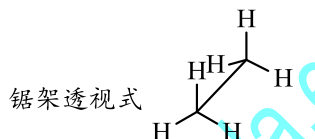
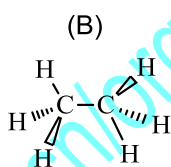
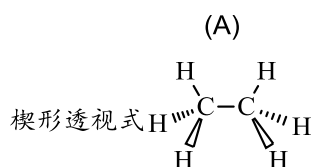


(A)



(B)

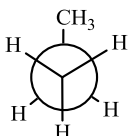
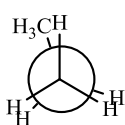
解答：



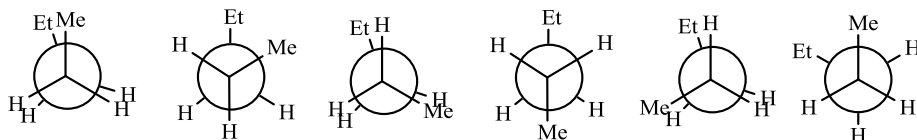
问题 2-7 (1). 解释正丁烷构象的能量变化曲线。(2). 写出丙烷、戊烷的主要构象式。

解答：(1). 略，课本 32 页；

(2). 丙烷的构象的纽曼投影式（楔形投影式、锯架投影式略）：



戊烷的构象：



问题 2-8 解释：异戊烷的熔点(-159.9°C)低于正戊烷(-129.7°C)，而新戊烷的熔点却最高(-16.6°C)。

解答：熔点是分子开始熔融时，即结晶开始大范围被破坏时的温度。熔点的高低与分子的结晶性能有关。一般说来，分子的结构越简单，对称性越好，越容易结晶。对应的熔点就越大。如果支链太长，结晶不能，熔点反会下降。就这一点来说，熔点：新>正>异。备注：沸点是由液体变为气体，破坏的是分子间的作用力。所以分子间作用力越强，沸点越高。这个问题中分子间作用力主要是范德华力，与分子之间的距离有关，支链越少，分子之间距离越短，作用越强。就这一点说：沸点：正>异>新。如果分子间还有氢键，甚至有化学键的连接，就要重新考虑了。比如醇的沸点比对应的烷烃高得多，酸的沸点也比对应的醇的沸点高。而经过交联的聚乙烯等，由于化学键作用太强了，不能形成气态，没有沸点。

问题 2-9 甲烷和氯气的光照的反应，为什么首先是氯气分子发生均裂，而不是甲烷的碳氢键发生均裂。

解答：氯氯键和碳氢键的键能分别为： 242.5 、 435.1 kJmol^{-1} 。键能小的先断裂。

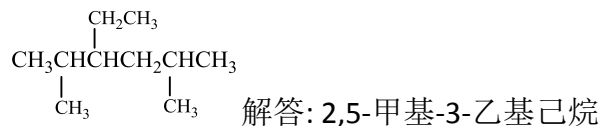
问题 2-10 设氯、溴分别和甲烷反应时的 $E_{\text{Cl}}=16.7\text{ kJmol}^{-1}$ 、 $E_{\text{Br}}=70.3\text{ kJmol}^{-1}$ 、 $\Delta H_{\text{Cl}}=-104.8\text{ kJmol}^{-1}$ 、 $\Delta H_{\text{Br}}=-104.8\text{ kJmol}^{-1}$ ，哪一个容易起卤代反应？

解答：活化能决定反应的容易程度、焓变决定反应热。故此，氯容易反应。

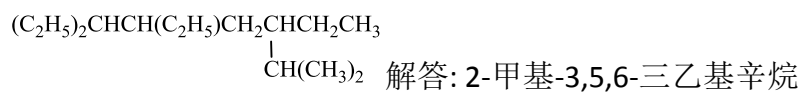
课本习题

1. 用系统命名法命名下列化合物:

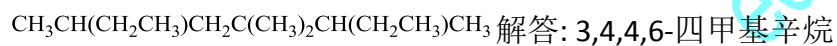
(1).



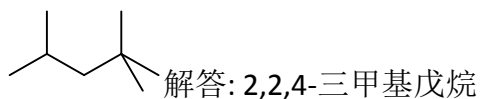
(2).



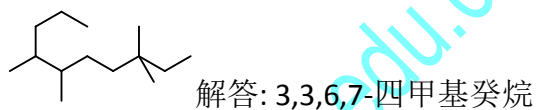
(3).



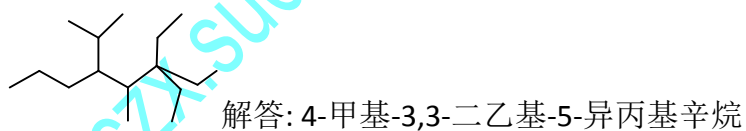
(4).



(5).



(6).

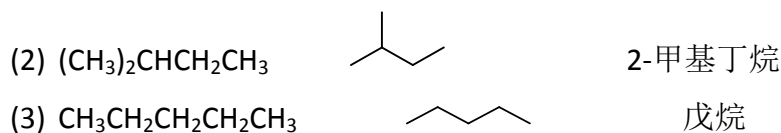


2. 写出下列化合物的构造式和键线式, 并用系统命名法命名之。

(1). 仅含有伯氢, 没有仲氢和叔氢的 C_5H_{12} ;(2). 仅含有一个叔氢的 C_5H_{12} ;(3). 仅含有伯氢和仲氢的 C_5H_{12} 。

解答:

构造式	键线式	命名
(1) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3$		2,2-二甲基丙烷



3. 写出下列化合物的构造简式。

(1) 2, 2, 3, 3-四甲基戊烷

解答: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

(2) 由一个丁基和一个异丙基组成的烷烃

解答: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

(3) 含一个侧链甲基和一个相对分子质量 86 的烷烃

解答: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

(4) 相对分子质量为 100, 同时含有伯, 叔, 季碳原子的烷烃

解答: $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$

(5) 3-ethyl-2-methylpentane

解答: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

(6) 2,2,5-trimethyl-4-propylheptane

解答: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

(7) 2,2,4,4-tetramethylhexane

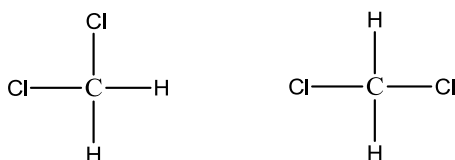
解答: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

(8) 4-tert-butyl-5-methylnonane

解答: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$

4. 试指出下列各组化合物是否相同? 为什么?

(1)



(2)



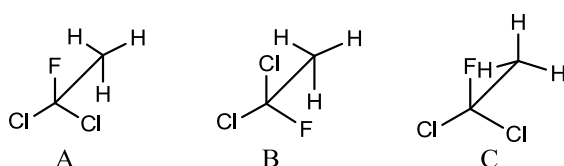
解答: (1) 相同, 因为立体构型完全吻合。

(2) 相同，是同一种化合物。

5. 用轨道杂化理论阐述丙烷分子中碳碳键和碳氢键的形成。

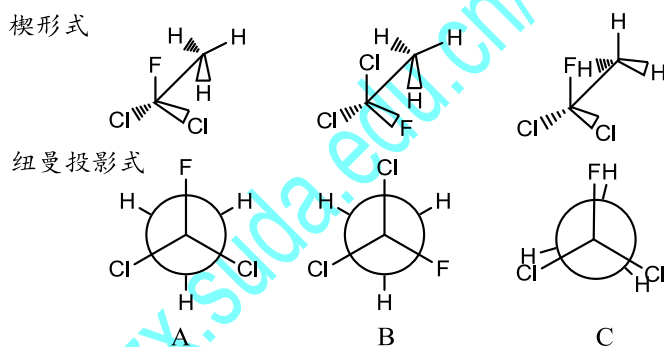
解答: 丙烷分子中 C—C 键是两个 C 以 sp^3 杂化轨道沿键轴方向最大重叠所形成的 σ 键, 而 C—H 键则是 C 的 sp^3 杂化轨道与 H 的 s 轨道沿键轴方向最大重叠所形成的 σ 键。

6. (1). 把下列三个透视式, 写成楔形透视式和纽曼投影式, 它们是不是不同的构象?

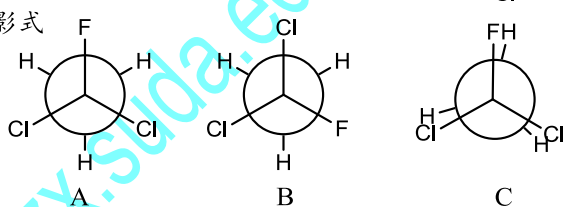


解答:

楔形式

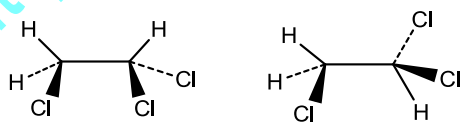


纽曼投影式



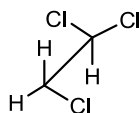
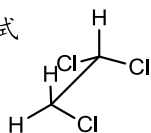
其中 A 和 B 为交错式, 为相同构象; C 为重叠式, 与 A、B 不是相同构象。

(2). 把下面两个楔形透视式, 写成锯架透视式和纽曼投影式, 它们是不是同一构象?

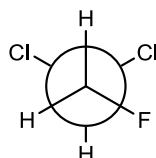
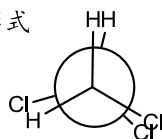


解答:

锯架透视式

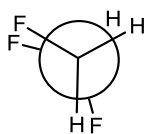
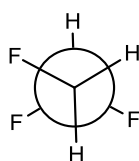


纽曼投影式



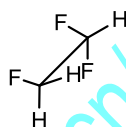
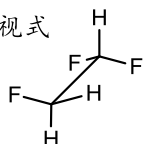
它们不是相同的构象。

(3). 把下面两个纽曼投影式，写成锯架透视式和楔形透视式，它们是不是同一构象？

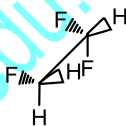
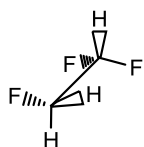


解答：

锯架透视式

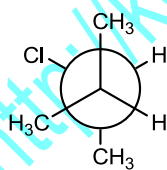


楔形式

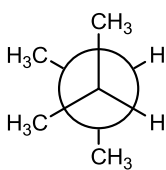


7. 写出 2, 3-二甲基丁烷的主要构象式(用纽曼投影式表示)

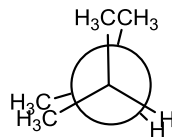
解答：



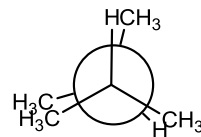
完全交叉式



部分交叉式



完全重叠式



部分重叠式

8. 试估计下列烷烃按其沸点的高低排列成序(把沸点高的排在前面)。

(1). 2-甲基戊烷

(2). 正己烷

(3). 正庚烷

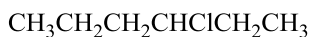
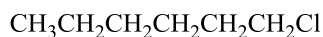
(4). 十二烷

解答：十二烷 > 正庚烷 > 正己烷 > 2-甲基戊烷。

9. 写出在室温时将下列化合物进行一氯代反应, 预计得到的全部产物的构造式:

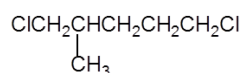
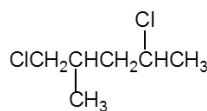
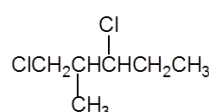
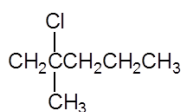
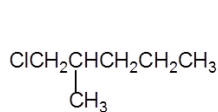
(1). 正己烷

解答: 正己烷的一氯代产物有三种:



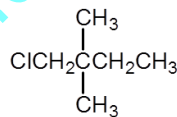
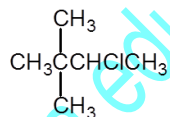
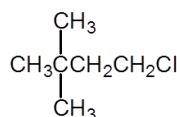
(2). 异己烷

解答: 异己烷的一氯代产物有五种:



(3). 2, 2-二甲基丁烷

解答: 2,2-二甲基丁烷的一氯代产物有三种:



10. 根据以下溴代反应事实, 推测相对分子质量为 72 的烷烃异构体的构造简式。

(1). 只生成一种溴代产物

解答: $(\text{CH}_3)_4\text{C}$

(2). 生成三种溴代产物

解答: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

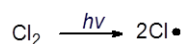
(3). 生成四种溴代产物

解答: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

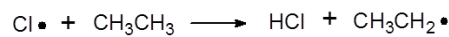
11. 写出乙烷氯代(日光下)反应生成氯乙烷的历程。

解答:

链引发:

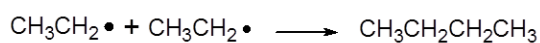
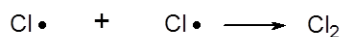
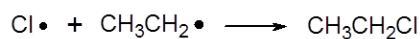


链增长:



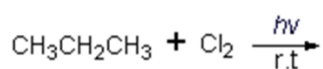
.....

链终止:

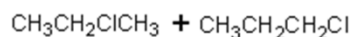


12. 试写出下列各反应生成的一卤代烷, 预测所得异构体的比例。

(1).

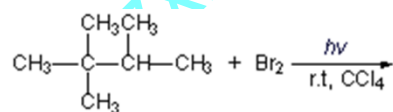


解答:

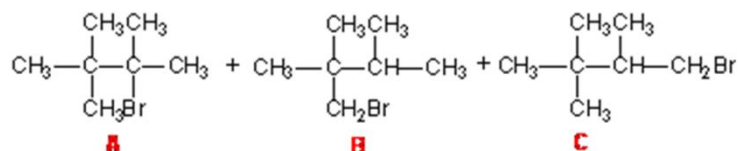


$$\frac{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ClCH}_3}{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}} = \frac{\text{仲氢总数}}{\text{伯氢总数}} \times \frac{\text{仲氢相对活性}}{\text{伯氢相对活性}} = \frac{2}{6} \times \frac{4}{1} = \frac{4}{3}$$

(2).

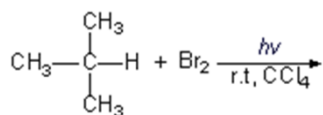


解答:

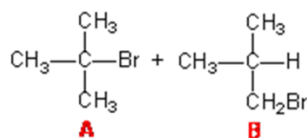


由于叔氢的溴代反应活性最高(1600:82:1), 所以产物中主要为 A, B 和 C 很少。

(3).

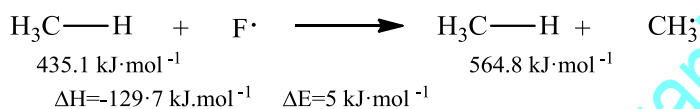


解答:

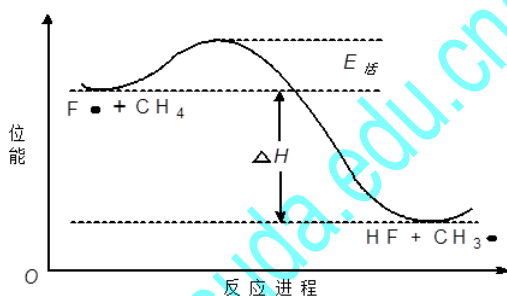


由于叔氢的溴代反应活性最高(1600:82:1), 所以产物中主要为 A, B 的量极少。

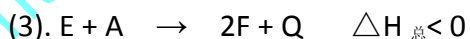
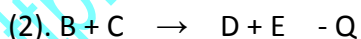
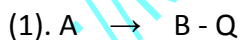
13. 试绘出下列反应能量变化曲线图:



解答:



14. 在下列一系列反应步骤中:



试回答:

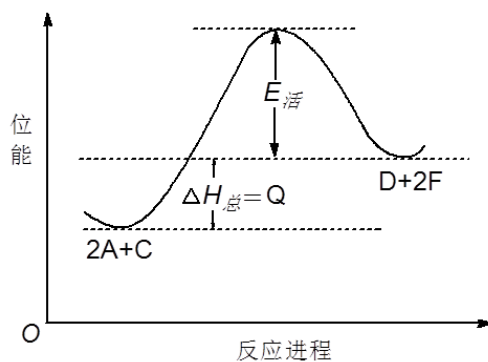
- 哪些物种可以认为是反应物, 产物, 中间体?
- 写出总的反应式;
- 绘出一张反应能量变化曲线草图。

解答:

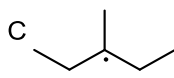
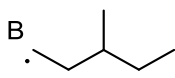
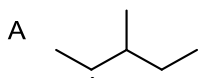
- a. A 和 C 是反应物, 产物为 D 和 F, B 和 E 为中间体;

b. 总反应为 $2A + C \rightarrow D + 2F - Q$

c.



15. 下列自由基按稳定性由大至小排列成序:



解答: 稳定性顺序为: $C > A > B$.