# 第七章 有机化学反应的基本问题

#### **习题 7-1** (1) 三步反应:

- (2)  $A \rightarrow C$  吸热;  $C \rightarrow E$  不吸热不放热;  $E \rightarrow G$  放热; 总过程  $A \rightarrow G$  为放热;
- $(3) C \rightarrow E;$
- (4) C、E代表中间体; B、D、F 为过渡态;
- (5) G 最稳定; C、E 最不稳定。

#### 习题 7-2

根据表 7-1 离解能数据可以计算得出叔丁烷氯代反应分别形成  $1^0$ ,和  $3^0$  自由基的链增长反应焓变值如下:

说明:其中  $1^{\circ}$ C-H 键的键的离解能数据可以用乙烷或丙烷的数据代替。 从计算结果可以看出,形成  $3^{\circ}$ 自由基放出热量更多,说明  $3^{\circ}$ 自由基处于较低的势能的位置,即更稳定。

## 习题 7-3

(1)

$$CH_3$$
  $CH_2$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_2$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_4$   $CH_5$   $CH_5$ 

(2) 依题意,反应发生在手性碳原子上,因为经过碳自由基的平面结构,最终导致形成外消旋的产物。

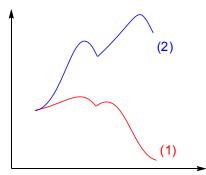
## 习题 7-4

(1) 
$$\begin{cases} CH_{2}CH_{3} \\ + CI \\ CHCH_{3} \\ + CI \\ CHCCH_{2} \\ - CHCCCH_{2} \\ - CHCCH_{2} \\ - CHCCH$$

由此可见,主要产物是1-苯基-1-氯乙烷是主要产物。

如果是溴代,则根据以下计算可以明显看出,1-苯基-1-溴乙烷的生成比例更高。

(1) 
$$\begin{cases} CH_{2}CH_{3} \\ + Br^{\bullet} \end{cases} + Br^{\bullet} \end{cases} + HBr \Delta H^{\Theta} = -366 - (-368) = + 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br_{2} \end{cases} + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-192) = -51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -366 - (-423) = + 57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ + Br^{\bullet} \Delta H^{\Theta} = -243 - (-289) = + 46 \text{$$



**习题 7-5** 写出下列化合物发生一氯代反应的所有可能产物,并指出哪个或哪几个是主要产物。

因为是氯代反应,选择性不高,所以参照氯代反应的三种氢的相对活性比 1: 3.5: 5 以及各化合物中各种氢的比例计算了各产物的相对比例供参考。其中第 2 小题苄基型氢的数据则是从键的离解能与 1, 2, 3 级氢的差异粗略估计所得,未必准确,但可以作为一个趋势参考。

A:B:C:D ~ 5: 14: 14: 9

A:B:C:D ~>16: 3: 5: 6

(3) 
$$A: B = 10: 12$$

(4)  $A: B = 10: 12$ 
 $A: B: C: D = 5: 7: 6: 9$ 

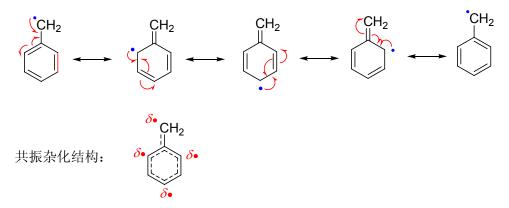
因为在桥头碳形成碳自由基,难以 满足其平面结构要求,相对不稳定,所以难发生

# **习题 7-6** 原料为:

(1) 
$$\bigcirc$$
 CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2)  $\bigcirc$  CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (3)  $\bigcirc$  (4)  $\bigcirc$  CH<sub>3</sub>

# 习题 7-7

苄基型碳自由基的共振结构如下:



苄基型碳正离子的共振结构如下:

$$^{+}CH_{2}$$
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 

共振杂化结构:

## 习题 7-8

碳正离子缺电子程度较自由基高,烷基的给电子效应也能起到很好的稳定作用,这是碳 正离子与碳自由基稳定性不同的主要原因。

#### 习题 7-9

(3) 
$$(CH_3)_3^{\dagger}$$
 >  $(CH_3)_2^{\dagger}H$  >  $CH_3CH_2^{\dagger}H_2$ 

(4) 
$$(CH_3CH_2)_3C$$
 >  $CH_3\dot{C}HCH(CH_2CH_3)_2$ 

$$(5) \qquad \dot{C}(CH_3)_2 \qquad > CH_2\dot{C}(CH_3)_2 \qquad > CH_2\dot{C}(CH_3)_2$$

## 习题 7-10

pKa 值略, 脱去质子形成的碳负离子的稳定性:

$$(6) > (2) > (1) > (4) \Leftrightarrow (5) > (8) > (3) > (7)$$

**习题 7-11** 反应的焓变可以通过键的裂解能或平均键能计算得出,也可以通过实验测得。 只有在熵变较小的情况下利用焓变判断反应能否进行。

## 习题 7-12 (1)、(4) 无熵变;

(2) 熵减少,  $\Delta S^{\Theta} < 0$ ; (3) 熵增加,  $\Delta S^{\Theta} > 0$ 。

#### 习题 7-13

反应速率主要受反应自身特点(活化能高低)、反应物浓度和反应温度影响;一般来说,反应温度升高,反应速率增大;如果正反应速率随着反应温度升高而升高,则逆反应也将随之升高。

## 习题 7-14、

根据 Hammond 假说,根据反应物或生成物结构和势能高低进行估计。

## 习题 7-15、7-16 略。

## 习题 7-17

(1) B > A > C;

(2) C > A > B;

(3) B > C > A:

(4)  $C \hookrightarrow B > A$ :

(5)  $B \sim C > A$ :

 $(6) A > B > C_{\circ}$ 

#### 习题 7-18

习题 7-19 第一步和第三步。

习题 7-20 略。

## 习题 7-21 加箭头

链引发: 
$$CH_3$$
— $C$ — $CI$ — $CH_3$ — $C$ — $CH_3$ — $C$ — $CH_3$ — $C$ — $CH_3$ — $C$ — $CH_3$ — $CH_3$