

## 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;

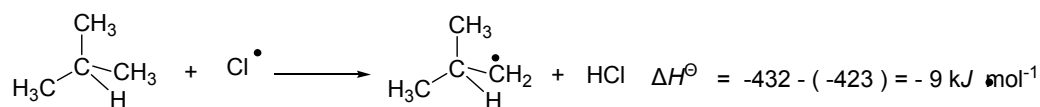
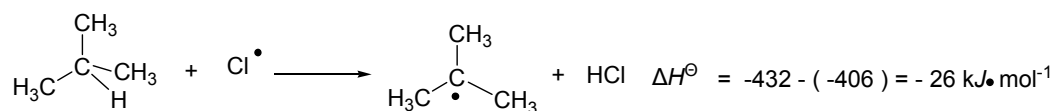
(3)  $C \rightarrow E$ ;

(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  $1^\circ$  和  $3^\circ$  自由基的链增长反应焓变值如下:

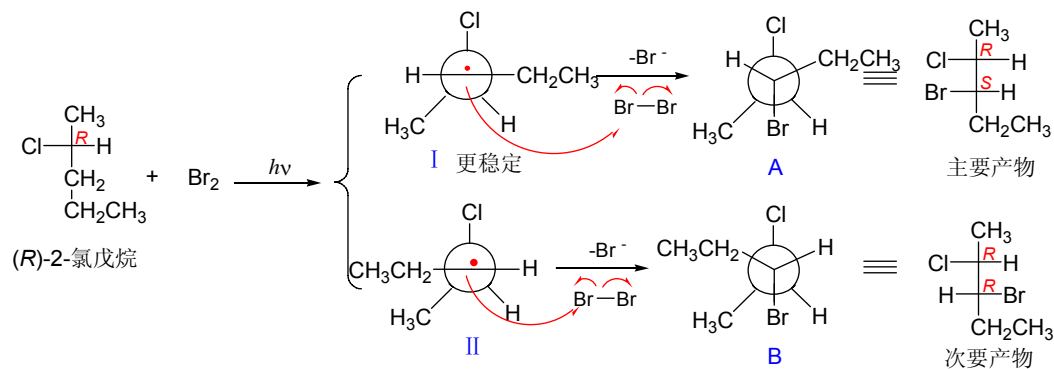


说明: 其中  $1^\circ\text{C-H}$  键的键的离解能数据可以用乙烷或丙烷的数据代替。

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。

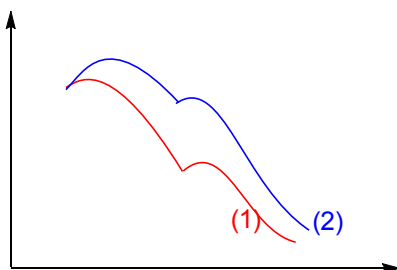
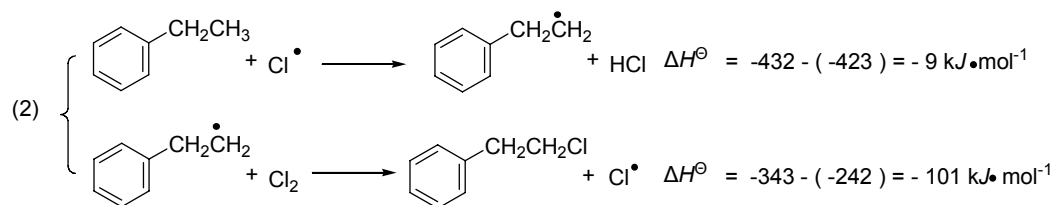
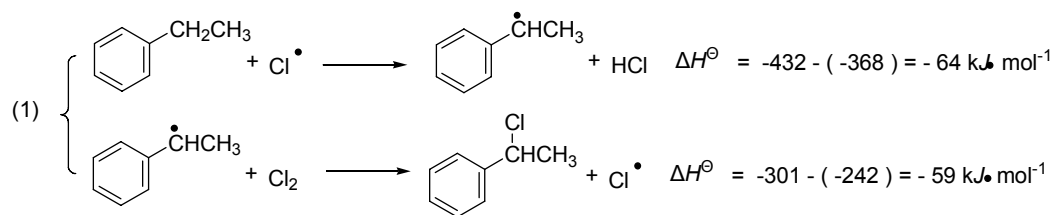
习题 7-3

(1)



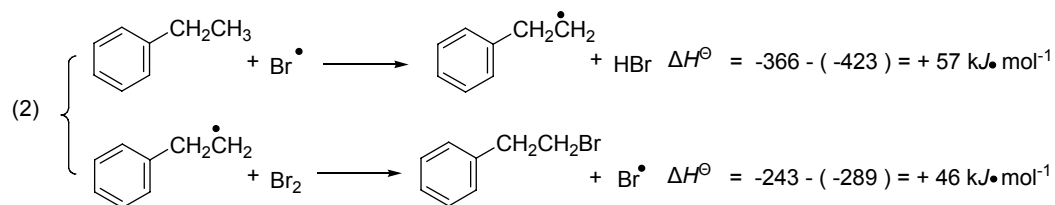
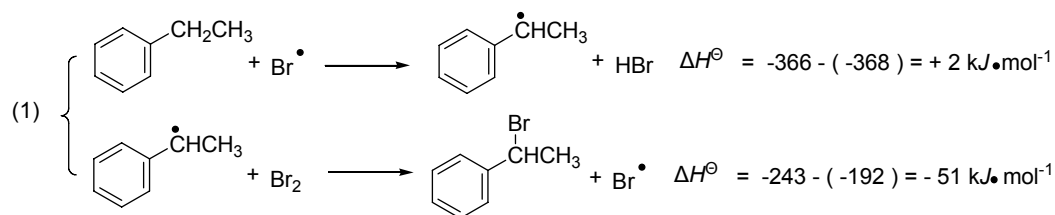
(2) 依题意, 反应发生在手性碳原子上, 因为经过碳自由基的平面结构, 最终导致形成外消旋的产物。

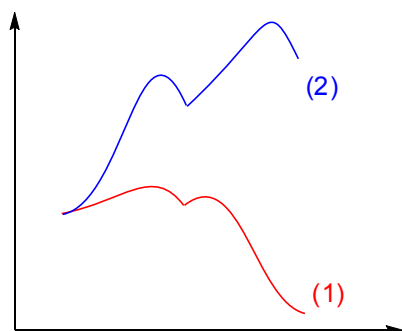
习题 7-4



由此可见，主要产物是 1-苯基-1-氯乙烷是主要产物。

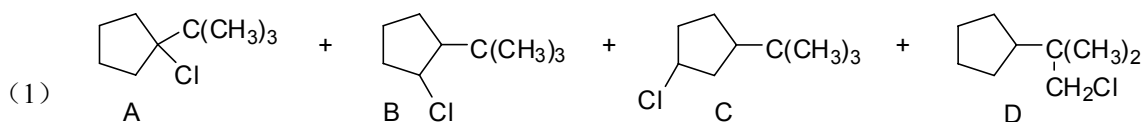
如果是溴代，则根据以下计算可以明显看出，1-苯基-1-溴乙烷的生成比例更高。



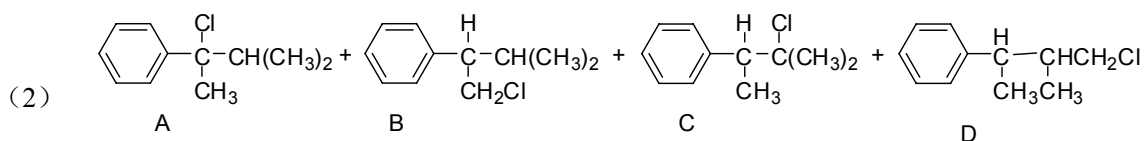


**习题 7-5** 写出下列化合物发生一氯代反应的所有可能产物，并指出哪个或哪几个是主要产物。

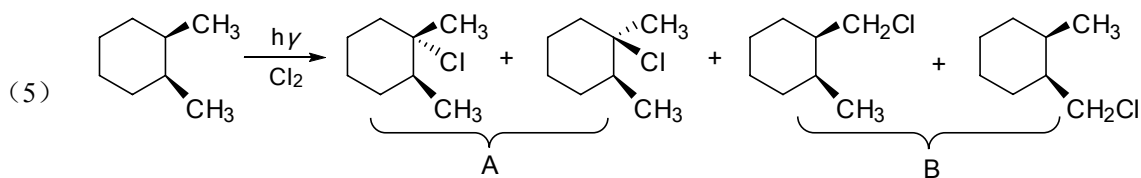
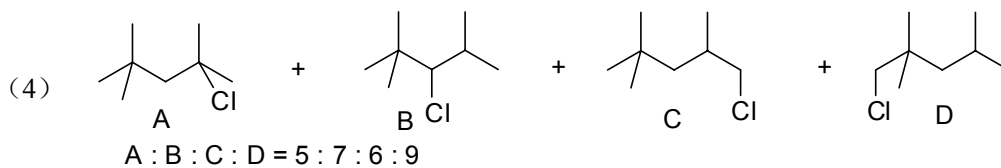
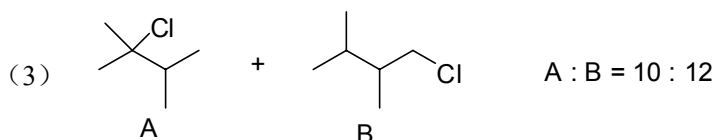
因为是氯代反应，选择性不高，所以参照氯代反应的三种氢的相对活性比 1: 3.5: 5 以及各化合物中各种氢的比例计算了各产物的相对比例供参考。其中第 2 小题苄基型氢的数据则是从键的离解能与 1, 2, 3 级氢的差异粗略估计所得，未必准确，但可以作为一个趋势参考。

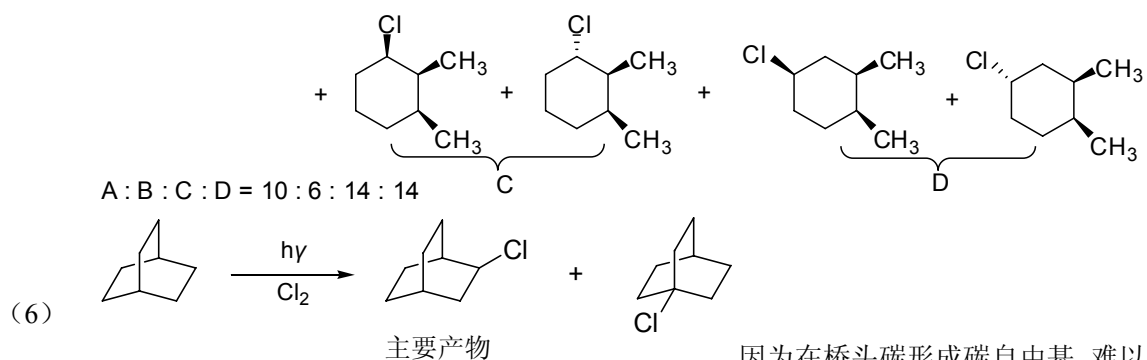


$$A:B:C:D \sim 5: 14: 14: 9$$



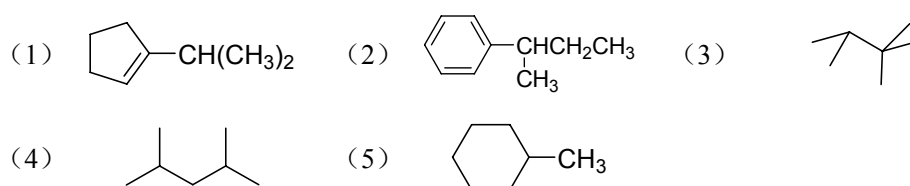
$$A:B:C:D \sim >16: 3: 5: 6$$





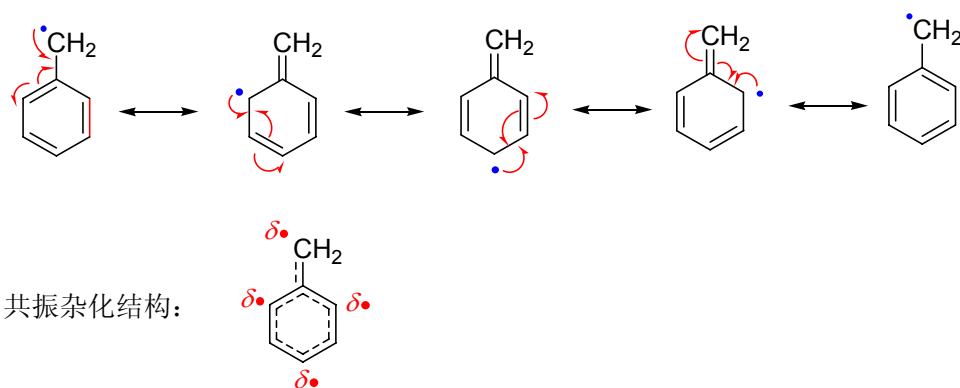
因为在桥头碳形成碳自由基，难以满足其平面结构要求，相对不稳定，所以难发生

习题 7-6 原料为：

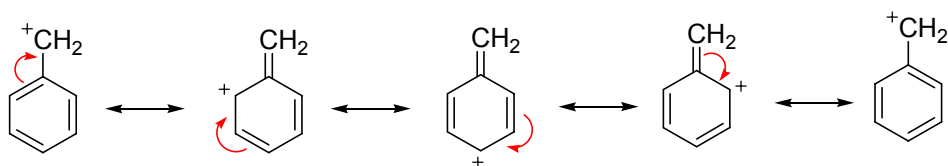


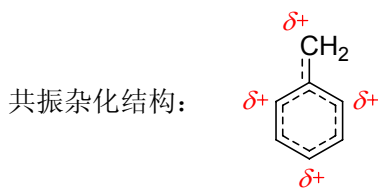
习题 7-7

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：

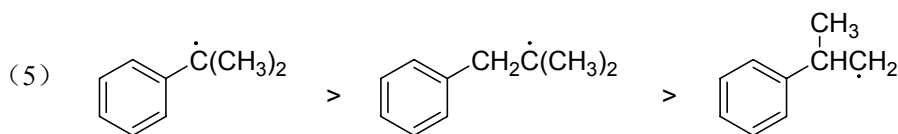
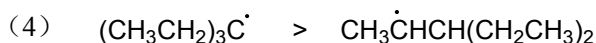
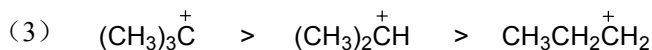
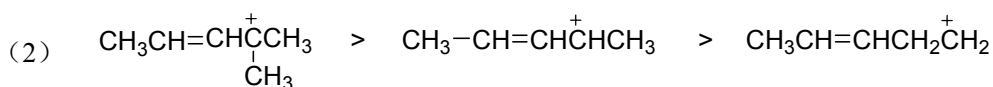
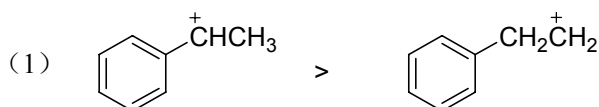




### 习题 7-8

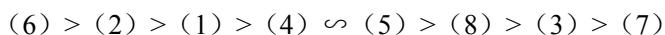
碳正离子缺电子程度较自由基高，烷基的给电子效应也能起到很好的稳定作用，这是碳正离子与碳自由基稳定性不同的主要原因。

### 习题 7-9



### 习题 7-10

pKa 值略，脱去质子形成的碳负离子的稳定性：



**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。只有在焓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， $\Delta S^\ominus < 0$ ；(3) 熵增加， $\Delta S^\ominus > 0$ 。

### 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、

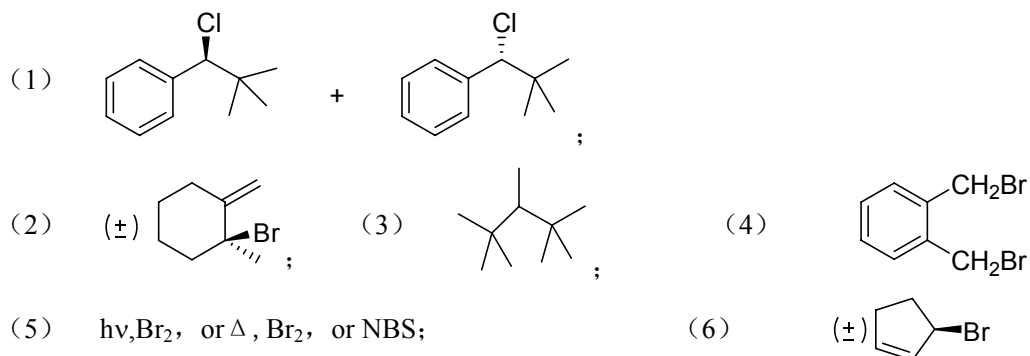
根据 Hammond 假说，根据反应物或生成物结构和势能高低进行估计。

习题 7-15、7-16 略。

### 习题 7-17

- (1)  $B > A > C$ ; (2)  $C > A > B$ ;  
 (3)  $B > C > A$ ; (4)  $C \approx B > A$ ;  
 (5)  $B \approx C > A$ ; (6)  $A > B > C$ 。

### 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

