

第三章 不饱和碳氢化合物

习题 3-1 命名

- (1) (*E*)-3,4,6-三甲基-4-辛烯 (*E*)-3,4,6-trimethyl-4-octene
- (2) 1-甲基-3-异丙基环己烯 3-isopropyl-1-methylcyclohexene
- (3) 4-甲基-5-丁基环己烯 4-butyl-5-methylcyclohexene

习题 3-2 命名

- (1) 4-甲基-2-戊烯 4-methyl-2-pentene
- (2) 2,3,4-三甲基-3-己烯 2,3,4-trimethyl-3-hexene
- (3) 1-甲基-4-乙基环己烯 4-ethyl-1-methylcyclohexene
- (4) (*E*)-3,4-二甲基-2-环戊基-3-己烯 (*E*)-2-cyclopentyl-3,4-dimethyl-3-hexene
- (5) 3,3-二甲基-1-丙基环戊烯 3,3-dimethyl-1-propylcyclopentene
- (6) (*Z*)-2,3-二甲基-1-环丁基-3-己烯 (*Z*)-1-cyclobutyl-2,3-dimethyl-3-hexene

习题 3-3 试说明累积二烯烃中三个双键碳是否使用同样的杂化轨道成键

答：否，累积二烯烃中两个双键共用的碳原子是 sp 杂化，另两个碳原子是 sp^2 杂化。

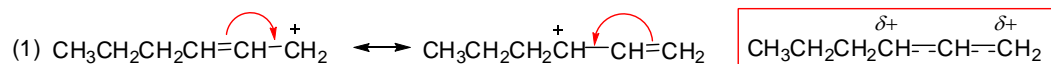
习题 3-4 命名

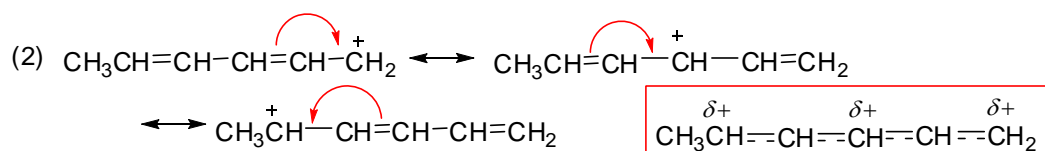
- (1) 2,3-二甲基-1,3-丁二烯 2,3-dimethyl-1,3-butadiene
- (2) (*E*)-1,3,5-己三烯 (*E*)-1,3,5-hexatriene
- (3) 3-乙基-1,4-庚二烯 3-ethyl-1,4-heptadiene
- (4) (3*Z*,6*E*)-9-甲基-7-乙基-3,6-癸二烯 (3*Z*,6*E*)-7-ethyl-9-methyl-3,6-decadiene
- (5) 1-乙烯基环戊烯 1-ethenylcyclopentene 或 1-vinylcyclopentene

习题 3-5 命名

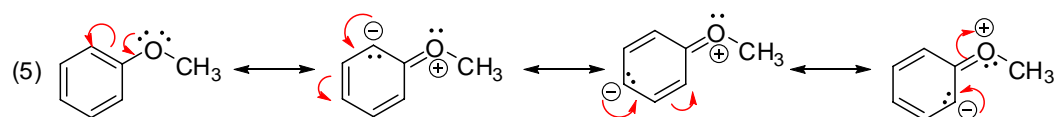
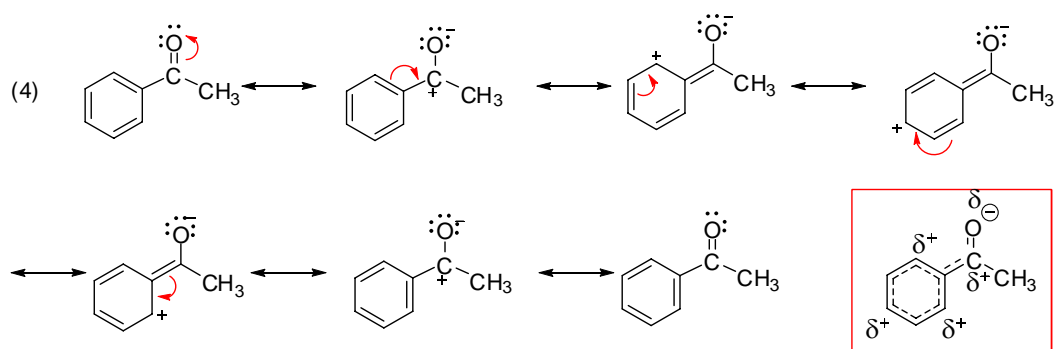
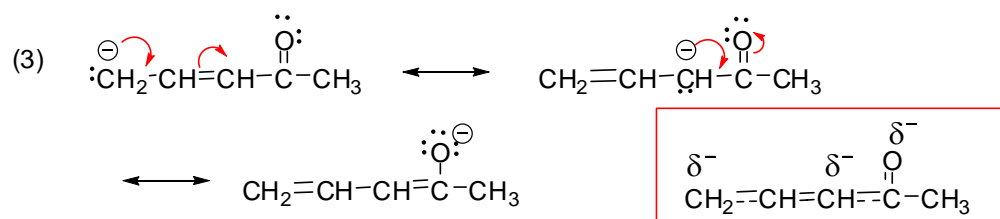
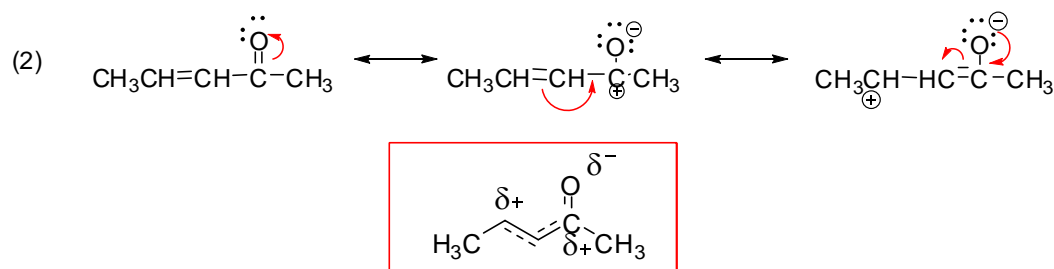
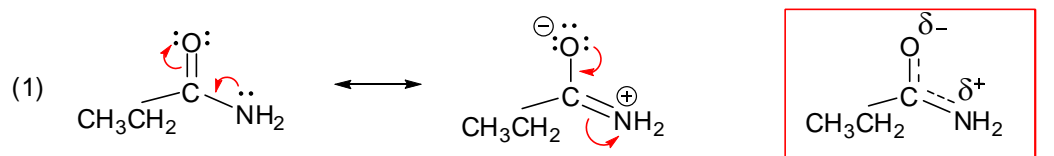
- (1) 5-庚烯-1-炔 5-hepten-1-yne
- (2) 3-甲基-1-辛烯-5-炔 3-methyl-1-octen-5-yne
- (3) 3-丁基-1-己烯-4-炔 3-butyl-1-hexen-4-yne
- (4) (*E*)-4-甲基-3-乙基-2-辛烯-6-炔 (*E*)-3-ethyl-4-methyl-2-octen-6-yne

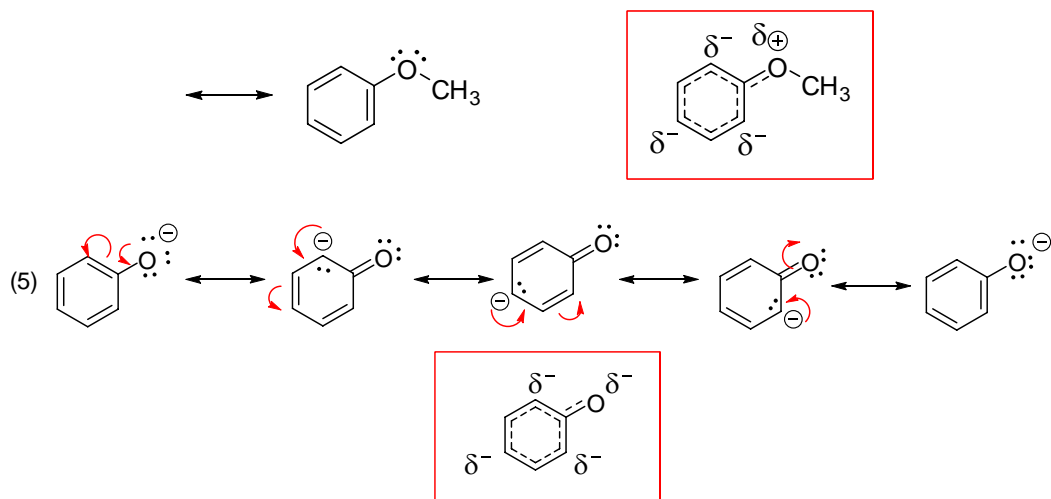
习题 3-6 画共振结构(红色框中为共振杂化体)



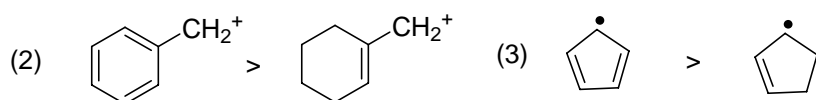
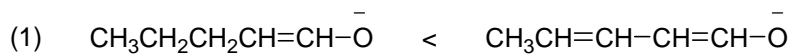


习题 3-7 画共振结构(红色框中为共振杂化体)



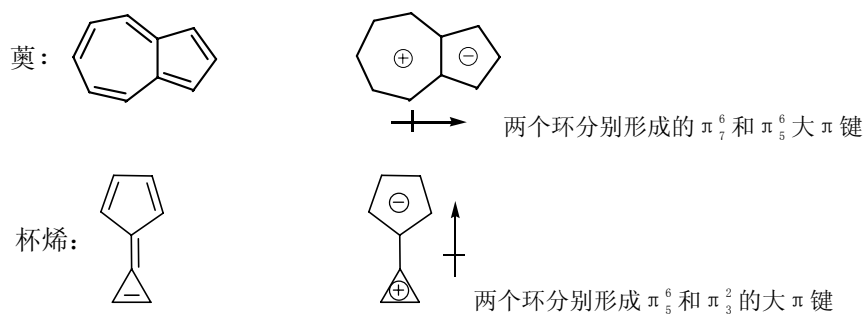


习题 3-8 比较下列各对碳离子或自由基的稳定性强弱

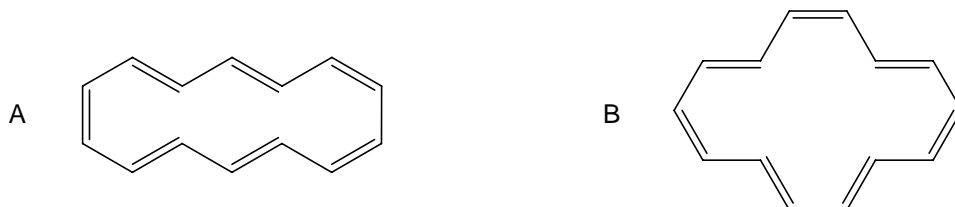


习题 3-9

两者均为芳香分子



习题 3-10 画出 [14] 轮烯的两个构型异构体



习题 3-11 分析下列化合物中的 N、S、O 的成键情况，并判断它们是否具有芳香性。

其中的 N、S、O 均以 sp^2 杂化轨道成键，但由于 (5) 的结构中环上有一个 sp^3 杂化的碳原子，不能形成闭环的共轭体系，其他都是 6 个 π 电子的闭环共平面 p 体系，具有芳香性。

习题 3-12

- (1) 对甲基苯甲酸 *p*-methylbenzoic acid 或 4-甲基苯甲酸 4-methylbenzoic acid
- (2) 间甲氧基苯甲醛 *m*-methoxybenzaldehyde 或 3-甲氧基苯甲醛 3-methoxybenzaldehyde
- (3) N,3-二甲基苯胺 N,3-dimethylaniline
- (4) 间氯甲基苯甲酸 *m*-chloromethylbenzoic acid 或 3-氯甲基苯甲酸 3-chloromethylbenzoic acid
- (5) 间异丙基苯胺 *m*-isopropyl aniline 或 3-异丙基苯胺 3-isopropyl aniline
- (6) 邻羟基苯甲酸 *o*-hydroxybenzoic acid 或 2-羟基苯甲酸 2-hydroxybenzoic acid
(俗称水杨酸 salicylic acid)
- (7) 3-硝基-4-甲氧基甲苯 4-methoxy-3-nitrotoluene
- (8) 2,4-二甲基-5-苯基-2-己烯 2,4-dimethyl-5-phenyl-2-hexene
- (9) 4-乙基-5-(3-氯苯基)-2-庚炔 5-(3-chlorophenyl)-4-ethyl-2-heptyne

习题 3-13 命名

- (1) 4-甲基-2-戊烯 4-methyl-2-pentene
- (2) 3-乙基-1,4,6-辛三烯 3-ethyl-1,4,6-octatriene
- (3) 3-甲基-5-丙炔基环戊烯 3-methyl-5-propynylcyclopentene
- (4) 3,6-二叔丁基-1,4-环己二烯 3,6-di-*tert*-butyl-1,4-cyclohexadiene
- (5) (2*E*, 4*E*)-3-甲基-5-乙基-2,4-壬二烯-7-炔 (2*E*, 4*E*)-5-ethyl-3-methyl-2,4-nonadien-7-yne
- (6) 3-甲基-4-溴苯甲酸 4-bromo-3-methylbenzoic acid
- (7) 1-甲基-3-乙基萘 3-ethyl-1-methylnaphthalene
- (8) 9-硝基菲 9-nitrophenanthrene
- (9) 9-蒽胺 9-anthracenamine
- (10) 1,1'-联-2,2'-苯酚 1,1'-bi-2,2'-phenol

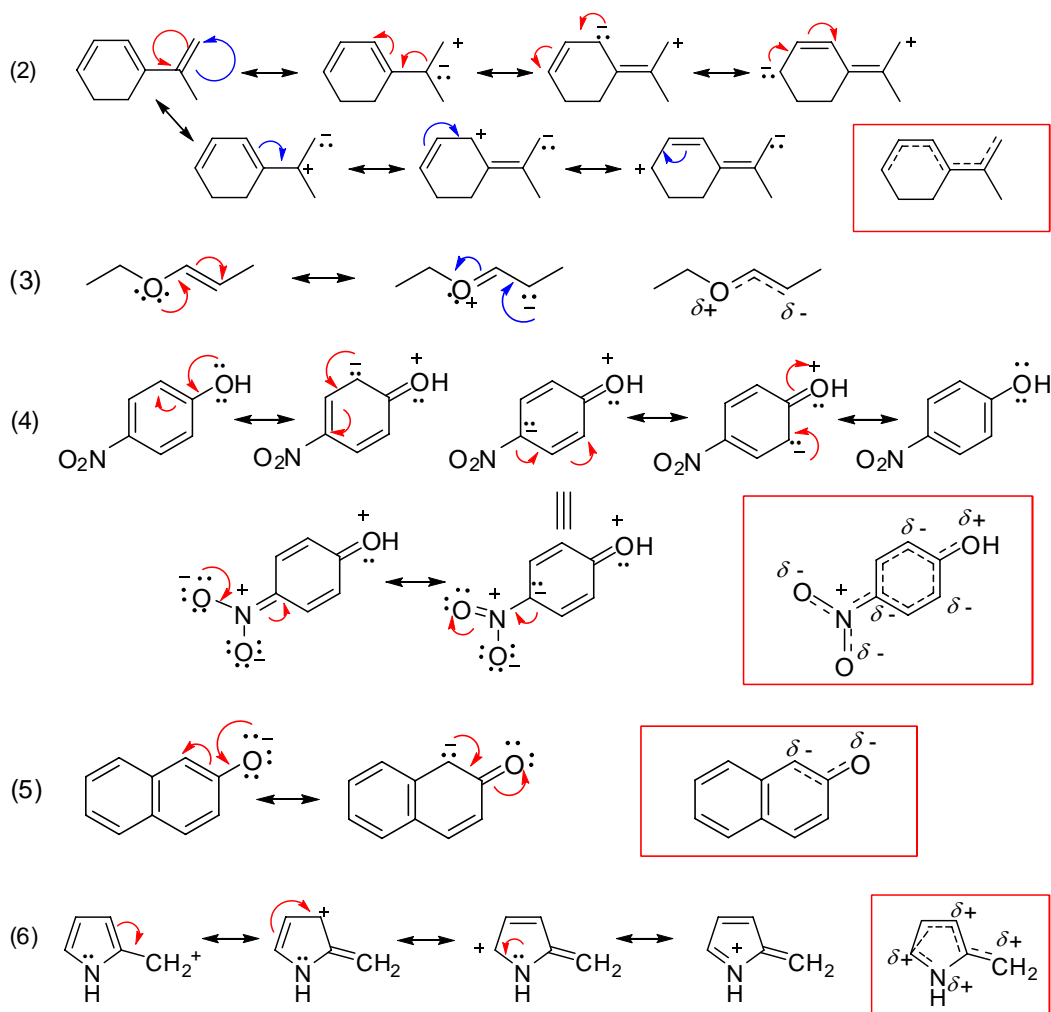
习题 3-14 判断下列化合物是否具有芳香性。

(3), (5), (6), (7), (8) 具有芳香性, (1), (2), (4) 和 (9) 的结构中环上都有 sp^3 杂化的碳原子, 不能形成闭环的共轭体系, 故不具有芳香性。

习题 3-15 判断下列化合物中是否存在共轭效应, 如果有, 写出它们的共振极限式和杂化体结构。

(1) 两个双键之间相隔了一个 sp^3 杂化的碳原子, 不存在共轭效应。

其他化合物都存在共轭效应, 它们的共振极限式和杂化结构如下:

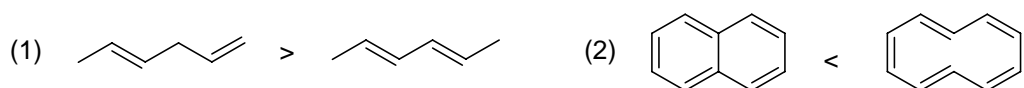


习题 3-16 略

习题 3-17 答：由于 Hückel 规则只适用于单环共轭体系，因此，判断稠环轮烯是否具有芳香性的一个简单方法是逐个环检查是否符合 Hückel 规则，如果每个环都符合，则整个化合物具有芳香性。

习题 3-18 具有芳香性的分子或离子一定能写出共振结构，但是能写出共振结构的分子或离子则未必具有芳香性，因为共振结构是用以阐述具有共轭效应的分子的真实结构的，而具有共轭效应的分子未必都具有芳香性，如开链共轭烯烃就不具有芳香性。具有芳香性的分子肯定具有共轭效应，因此一定能写出共振结构。

习题 3-19 氢化热高低。



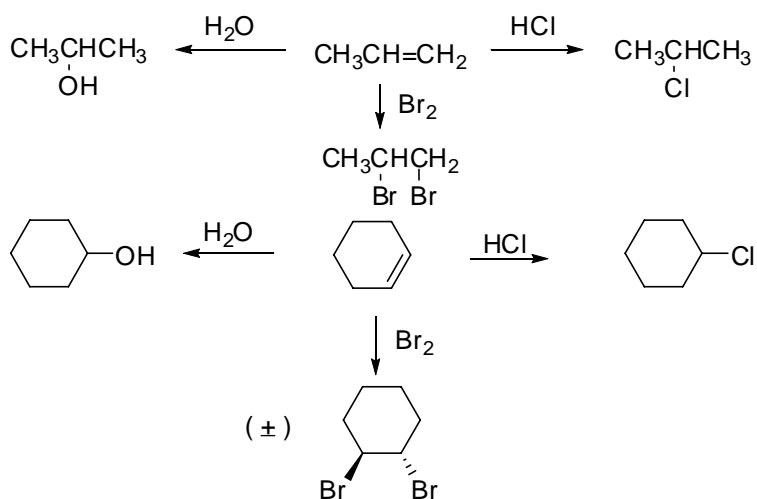
习题 3-20 沸点和熔点高低顺序，说明理由。

(1) 1-丁烯与 1-己烯，两个化合物为同类型化合物，1-己烯分子量较大，分子间接触面积较大，因此分子间作用力也相应较大，熔沸点均较高。

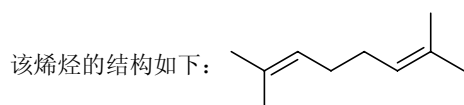
(2) 邻二甲苯、间二甲苯与对二甲苯属于同分异构体，它们的极性大小顺序是邻二甲苯 > 间二甲苯 > 对二甲苯，因此，沸点高低顺序为：邻二甲苯 > 间二甲苯 > 对二甲苯，另一方面，分子对称性是对二甲苯较高，所以熔点高低顺序为：对二甲苯 > 邻二甲苯 > 间二甲苯。

(3) 环己烯与 1-己烯都是烯烃，前者是环刚性状结构，极性与对称性都比后者高，因此，熔沸点高低顺序为：环己烯 > 1-己烯。

习题 3-21 丙烯和环己烯与 HCl、H₂O 和 Br₂ 加成产物如下所示：



习题 3-22

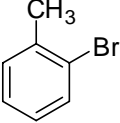


习题 3-23

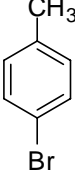
丙炔与 2mol HBr 的加成产物为：
$$\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ | \\ \text{Br} \end{array}$$

习题 3-24

甲苯和间二甲苯的一溴代产物分别为：



+



和

