第一章 有机化合物分子结构基础

习题 1-1

习题 1-2

(4)
$$H - \overset{H}{\overset{}_{C} = 0} - H$$
 (5) $H - \overset{}{\overset{}_{C} = 0} - \overset{}{\overset{}_{N} = \overset{}{\overset{}_{N} = 0}}$

O原子应带电荷

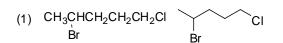
(6) H-C=N-H

C原子应带电荷

O原子应带电荷

更改为:

习题 1-3



(2) CH₃CHCH₂CH₂CHCH₃ OH OCH₃

(3)
$$H_3C - \overset{CH_3}{\overset{}{C}} - CH_2CH_2CI$$
 $\overset{C}{\overset{}{\overset{}{C}}} H_3$

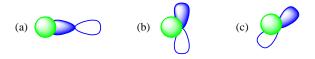
(4) (CH₃)₂NCH₂CH₂CH₃

(6) (CH₃)₂CHCH₂CHO

J. O

习题 1-4

(1) 可以,因为轨道可以有效重叠成键,如下图(a);(2) 不可以,因为轨道间不是同位相相加,故不能有效重叠成键,如下图(b)和(c)。



习题 1-5*

- (1) 因为反键分子轨道上有一个电子, 具有相对稳定性:
- (2) 因为成键与反键分子轨道都全部充满电子,体系能量没有有效降低,所以不能稳定存在;
- (3) 两个氮原子的 2p 轨道各有 3 个单电子,它们相互结合形成三个成键轨道和三个反键轨道,而 6 个电子将在成对地填充在三个成键轨道上,所以 N_2 分子可以稳定存在;
- (4) O_2 可以看成是 1 个氧原子 (O, 4 个 2p 电子)与 1 个氧负离子 (O, 5 个 2p 电子)结合而成,各自的 3 个 2p 轨道组成 3 个成键和 3 个反键轨道,9 个电子在成对充满 3 个成键轨道后,还有 3 个电子在反键轨道,因此,该负离子具有相对稳定性。

注意: N_2 分子和 O_2 分子属于同核双分子,其分子轨道的形成以及电子填充请详见结构化学中的讨论。以上只是十分粗略地从成键轨道和反键轨道进行间要说明。

- **习题 1-6** 答: CH₂Cl₂ 只有一种结构,不存在异构体;如碳不是四面体构型,而是平面正方形,则 CH₂Cl₂ 有两个异构体(构型)。
- **习题 1-7** NH₃ 中 N 和 H₂O 中 O 均以 sp^3 杂化轨道成键,N 有一对孤对电子,分子呈角锥状,O 有二对孤对电子,分子呈 V 型;由于孤对电子的排斥作用,H—N—H 和 H—O—H 键角小于 109.5° 。

习题 1-10 CO_2 为线型分子,其中 C 以 sp 杂化轨道分别与两个氧原子形成两个 σ 键,而以两个相互

垂直的 p 轨道分别与两个氧原子的 p 轨道形成 π 键, 其轨道成键图如下:

事实上,关于二氧化碳分子成键情况的最准确的解释是分子轨道理论。

习题 1-10 CH₃CN 中氰基-C≡N 中 C 和 N 均为 sp 杂化,其轨道成键情况参见乙炔分子。

习题 1-11 各种不同杂化状态的碳形成的 C—C σ 键强度顺序为: C_{sp} — C_{sp} > C_{sp2} — C_{sp3} — C_{sp3} 。因 为 sp 轨道中 s 成分多,离核近,而 sp^2 、 sp^3 则逐渐减少。

习题 1-12

$$\begin{array}{ccccc} \mathsf{CH}_3 - \mathsf{CH} - \mathsf{CH} = \mathsf{CH} - \mathsf{C} = \mathsf{CH} \\ & & \mathsf{CH}_3 \\ & & \mathsf{SP}^2 \end{array}$$

习题 1-13 (1) HCHO 中 C、O 均以 sp^2 杂化轨道成 σ 键, 而以 p 轨道形成 π 键, 分子形状为三角形:

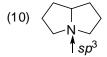
(2) H C=NCH₃ 中 C、N 也以 sp^2 杂化轨道形成 σ 键。以 p 轨道形成 π 键,N 上一对孤对电子占据

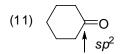
一个
$$sp^2$$
 杂化轨道,分子形状为 H $C=N$

习题 1-14

- (1) CH_3 -CH $= CH_2$ (2) $CH_3CH_2QCH_3$ sp^3

- (4) $CH_3 C = CH$ (5) $CH_3OCH_2OCH_3$ (6) CH_3NHCH_3 Sp^3
- (7) $CH_3-C=O$ (8) $CH_3CH_2CH_2OH$ (9) $N=C-CH_2-C=N$ Sp^3





(12)
$$CH_3$$

习题 1-15 (略)请参阅教材 38-39 页的表 1-5

习题 1-16

(1)
$$H_3C-CI$$

(2)
$$\vec{\mathsf{F}} = \mathsf{B} \mathsf{I}$$

(3)
$$H_3\overset{\delta^+}{C} - \overset{\delta^-}{N}H_2$$

(4)
$$\overset{\delta}{\text{HO-Br}}$$

(5)
$$H_3\overset{\delta^+}{C}-\overset{-}{O}H$$

(6)
$$H_3C-MgB$$

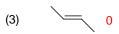
(7)
$$H_2N-OH$$

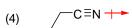
(1)
$$H_3\overset{\delta^+}{C}-\overset{\bar{\delta}}{C}I$$
 (2) $\overset{\bar{\delta}^-}{F}-\overset{\delta^+}{Br}$ (3) $H_3\overset{\delta^+}{C}-\overset{\bar{\delta}^-}{N}H_2$ (4) $H\overset{\bar{\delta}^-}{O}-\overset{\delta^+}{Br}$ (5) $H_3\overset{\bar{\delta}^-}{C}-\overset{\bar{\delta}^+}{O}H$ (6) $H_3\overset{\bar{\delta}^-}{C}-\overset{\bar{\delta}^+}{MgBr}$ (7) $H_2\overset{\bar{\delta}^-}{N}-\overset{\bar{\delta}^-}{O}H$ (8) $H\overset{\bar{\delta}^-}{\delta}-\overset{\bar{\delta}^+}{C}+\overset{\bar{\delta}^-}{N}-\overset{\bar{\delta}^-}{N}+\overset{\bar{\delta}^-}{N}-\overset{\bar{\delta}^-}{N}+\overset{\bar{\delta}^-}{N}-\overset{\bar{\delta}^-}{N}+\overset{\bar{\delta}^-}{N}-\overset{\bar{\delta}^-}{N}-\overset{\bar{\delta}^-}{N}+\overset{\bar{\delta}^-}{N}-\overset{\bar{\delta}^-$

习题 1-17

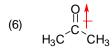


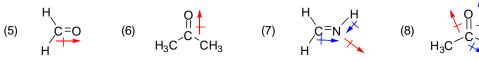


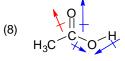












其中: (7) 和(8) 两小题中,蓝色表示键的偶极矩方向,红色表示整个分子的偶极矩方向。

习题 1-18 (1) 环烯烃 (2) 桥环烯烃 (3) 芳香烃(稠环) (4) 不饱和烃

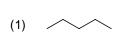
习题 1-19

(3)、(5)、(9) 仅具有共价键;

(1)、(2)、(4)、(6)、(7)、(8)、(10) 同时具有离子键和共价键。

习题 1-20

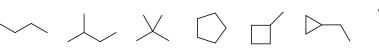
习题 1-21 试写出满足下列要求的只含有碳和氢两种元素原子的有机化合物的 Kekulé 结构式。













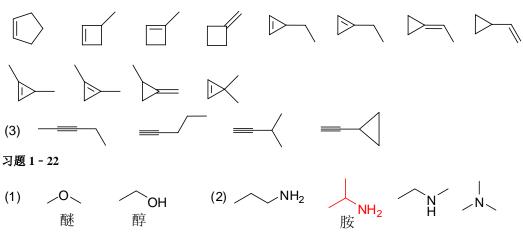












习题 1 - 23

- (1) CH₃CH₂OH 中的 C-O-H 键的键角约为 109.5°;
- (2) (CH₃)₂NH 中的 C-N-C 键的键角略大于 109.5°;
- (3) CH₃OCH₃中的 C-O-C 键的键角略大于 109.5°;
- (4) CH₂=O 中的 H-C-H 键的键角略小于 120°;
- (5) H₃C-C≡N中的 C-C-N 键的键角为 180°;
- (6) HC≡C-CH₃中的 C-C-C 键的的键角为 180°;
- (7) CH₂=C=CH₂中的 C-C-C 键的键角为 180°;
- (8) HCOOH 中的 O-C-O 键的键角略大于 120°。

习题 1 - 24

习题 1 - 25

(1)
$$CH_3$$
-Br < CH_3 -CI

(2)
$$CH_3 - OH < CH_3 - CI$$

(3)
$$CH_3 - OCH_3 > CH_3 - NHCH_3$$

(3)
$$CH_3 - OCH_3 > CH_3 - NHCH_3$$
 (4) $CH_3 - OCH_3 > CH_3 - SCH_3$

(5)
$$CH_3-NH-CH_2CH_2-C=N$$
 (6)

习题 1-26 说明:图中序号越大,键长越长,键强越弱。

(1)
$$CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - C = CH$$
 (2) O

(3)
$$CH_3-NH-CH_2CH_2-C\equiv N$$
 (4) $H-C\equiv C-CH_2-C-H$ CH_3 CH_3 CH_3

习题 1-27 题目修改为:下列分子中用箭头标记的原子是否一定与双键所在平面共平面。

(1)
$$\begin{array}{ccc} H & C = C & CH_2CH_3 \\ H_3C & H & & \end{array}$$

习题 1-28

(1) CH₃CH₂OH + CICH₂CH₃ → CH₃CH₂OCH₂CH₃ + HCI 合理

(2)
$$H_3$$
C $^{\circ}$ C $^{\circ}$ CH $_3$ + HOCH $_3$ — HOCH $_3$ 合理

CH₃CH₂MgBr + HOCH₃ → CH₃CH₂OCH₃ + HMgBr _{不合理}

