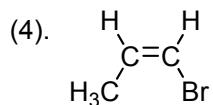
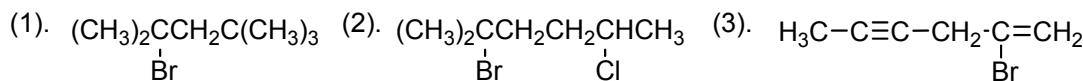


## 第九章 卤代烃

1. 用系统命名法命名下列化合物:



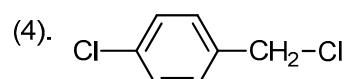
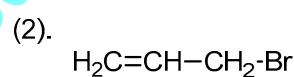
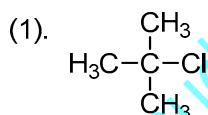
解答:

- (1). 2,2,4-三甲基-4-溴戊烷
- (2). 2-甲基-4-氯-2-溴己烷
- (3). 2-溴-1-己烯-4-炔
- (4). (Z)-1-溴丙烯
- (5). 顺-1-氯-3-溴环己烷

2. 写出符合下列名称的构造式:

- (1). 叔丁基氯; (2). 烯丙基溴; (3). 苯基氯; (4). 对基苯基氯.

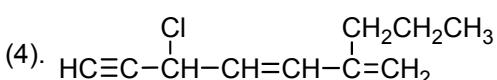
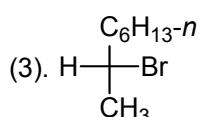
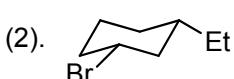
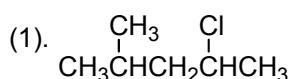
解答:



3. 写出下列有机物的构造式, 有“\*”的写出结构式:

- (1). 4-chloro-2-methylpentane
- (2). \*cis-3-bromo-1-ethylcyclohexane
- (3) \*(R)-2-bromo-octane
- (4). 5- chloro-3-propyl-1,3-heptadien-6-yne

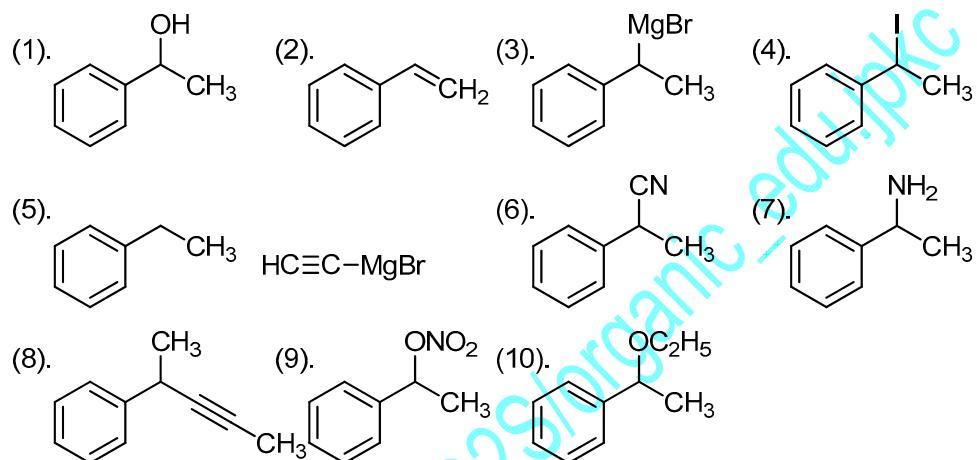
解答:



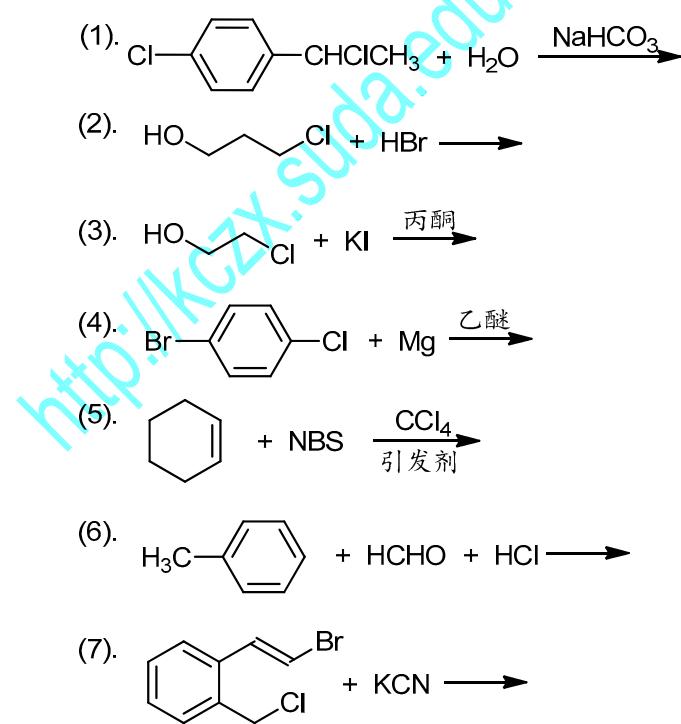
4. 用方程式表示 $\alpha$ -溴代乙苯与下列化合物反应的主要产物。

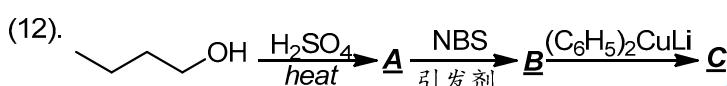
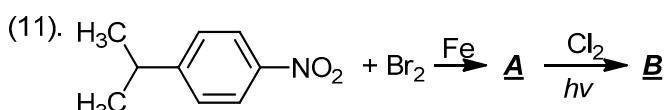
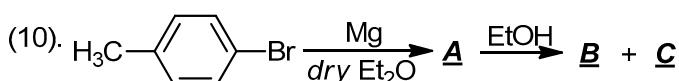
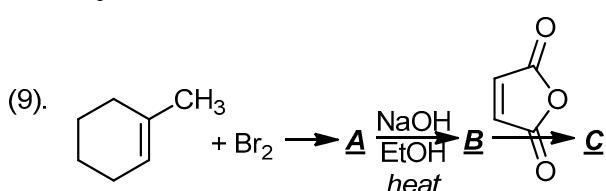
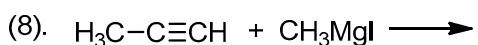
- |  |                                 |                             |
|--|---------------------------------|-----------------------------|
| (1). NaOH(水);                            | (2). KOH(醇);                    | (3) Mg, 乙醚;                 |
| (4). NaI/丙酮;                             | (5). 产物(3)+CH $\equiv$ CH;      | (6). NaCN;                  |
| (7). NH <sub>3</sub> ;                   | (8). CH <sub>3</sub> C≡C $^-$ ; | (9). AgNO <sub>3</sub> , 醇; |
| (10). C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa. |                                 |                             |

解答:

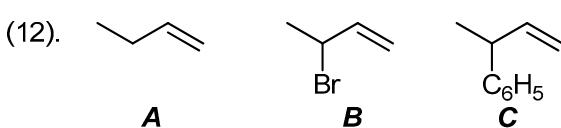
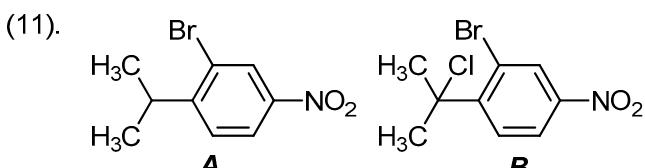
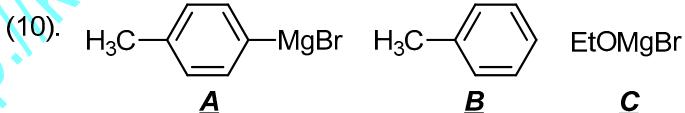
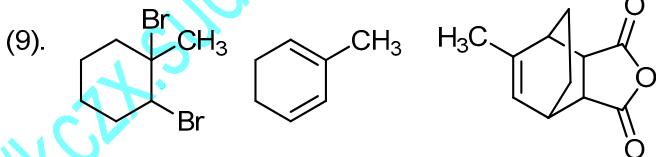
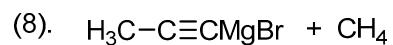
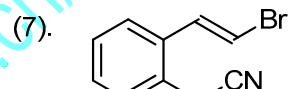
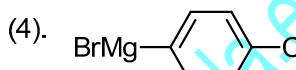
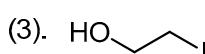
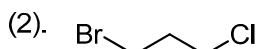
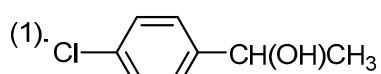


5. 写出下列反应的产物:



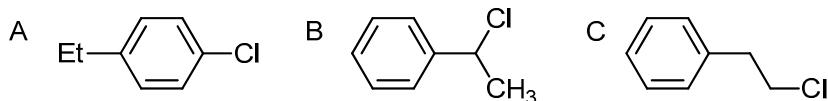


解答:

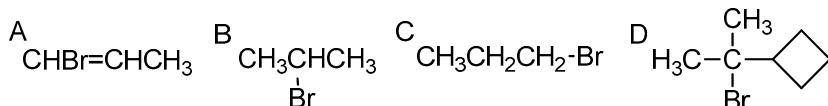


6. 将以下各组化合物，按照不同要求排列成序：

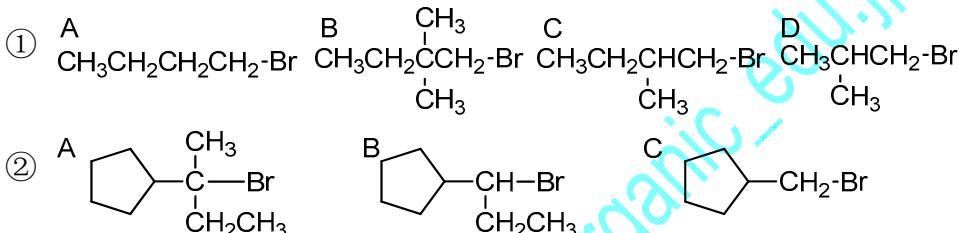
(1). 水解速率：



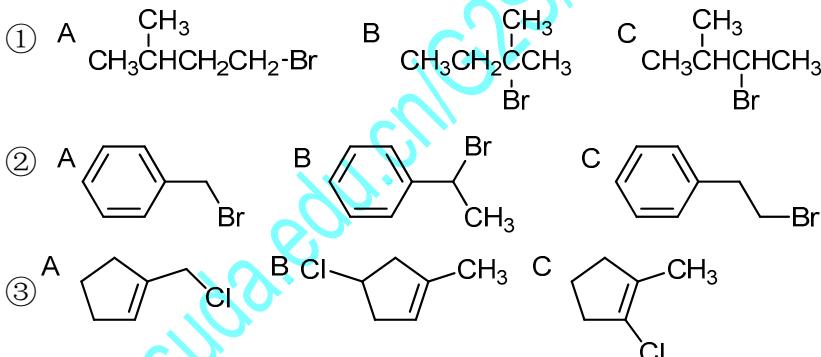
(2). 与  $\text{AgNO}_3$ -乙醇溶液反应难易程度：



(3). 进行  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应速率：



(4). 进行  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应速率：



解答：

(1). B>C>A

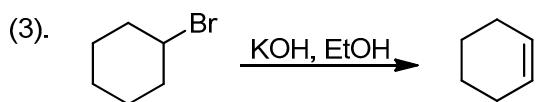
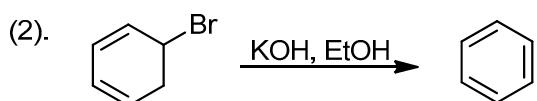
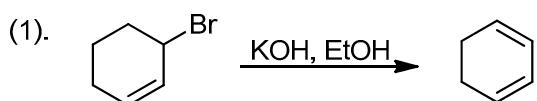
(2). D>B>C>A

(3). ① A>D>C>B; ② C>B>A.

(4). ① B>C>A; ② B>A>C; ③ A>B>C.

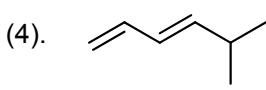
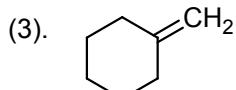
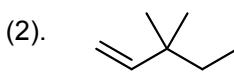
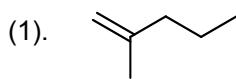
7. 写出下列化合物在浓  $\text{KOH}$  醇溶液中脱卤化氢的反应式，并比较反应速率的快慢。3-溴环己烯；5-溴-1,3-环己二烯；溴代环己烷。

解答：

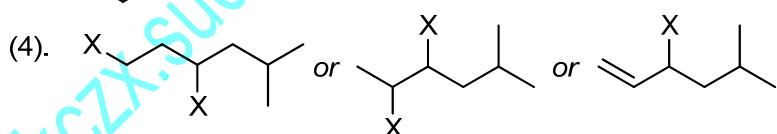
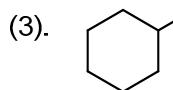
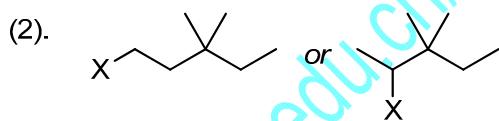
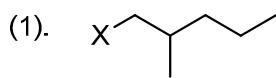


反应速率: (2)>(1)>(3).

8. 哪一种卤代烷脱卤化氢后可产生下列单一的烯烃?



解答:



9. 卤代烷和氢氧化钠在水与乙醇混合物中进行反应, 下列反应情况中那些属于 S<sub>N</sub>1 历程, 那些则属于 S<sub>N</sub>2 历程?

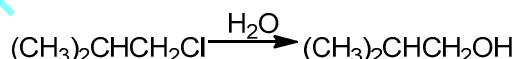
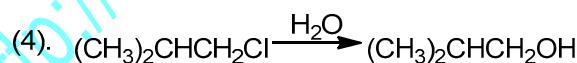
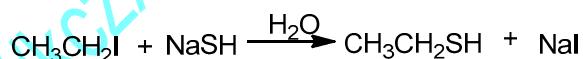
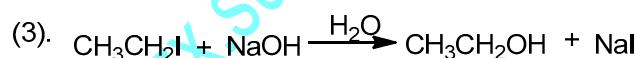
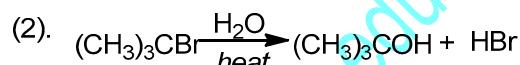
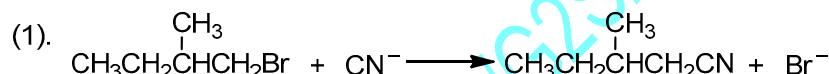
- (1). 一级卤代烷速率大于三级卤代烷;
- (2). 碱的浓度增加, 反应速率无明显变化;
- (3). 二步反应, 第一步反是决定速率的步骤;
- (4). 增加溶剂的含水量, 反应速率明显加快;
- (5). 产物的构型 80% 消旋, 20% 转化;
- (6). 进攻试剂亲核性愈强, 反应速率愈快;

- (7). 有重排现象；  
 (8). 增加溶剂含醇量，反应速率加快。

解答：

- (1). S<sub>N</sub>2，因为三级卤代烷按照 S<sub>N</sub>2 反应速率很慢；  
 (2). S<sub>N</sub>1，因为反应速率与亲核试剂浓度无关；  
 (3). S<sub>N</sub>1，这是 S<sub>N</sub>1 的特点；  
 (4). S<sub>N</sub>1，溶剂极性的增大有利于分散碳正离子上的正电荷；  
 (5). S<sub>N</sub>1，这是 S<sub>N</sub>1 的特点；  
 (6). S<sub>N</sub>2，因为 S<sub>N</sub>1 反应速率受亲核试剂影响较小；  
 (7). S<sub>N</sub>1，这是 S<sub>N</sub>1 的特点；  
 (8). S<sub>N</sub>2，因为醇的亲核性大于水的。

10. 指出下列各对亲核反应中，哪一个反应较快？并说明理由。

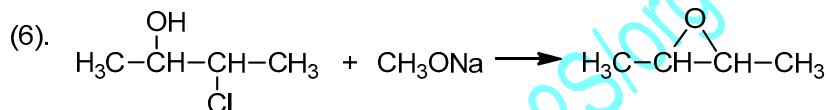
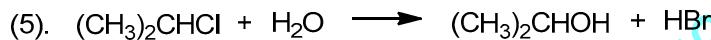
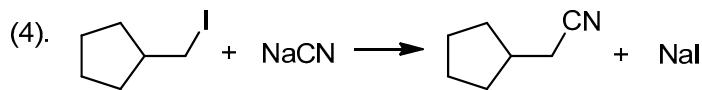
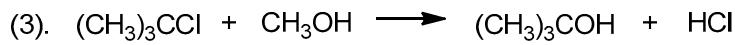
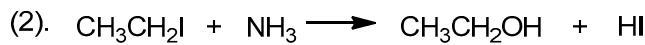
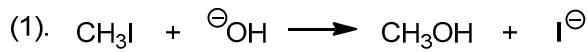


解答：

- (1). 第二个反应快。因为反应主要按照 S<sub>N</sub>2 历程进行，前者 β-C 位阻较大，不利于反应进行；  
 (2). 第一个反应快。因为反应主要按照 S<sub>N</sub>1 历程进行，三级卤代烷>二级卤代烷；

- (3). 第二个反应快。因为反应主要按照 S<sub>N</sub>2 历程进行，SH<sup>-</sup> 亲核性比 OH<sup>-</sup> 强；  
 (4). 第二个反应快。因为 I<sup>-</sup> 相对于 Cl<sup>-</sup>，是一个更好的离去基团。

11. 推测下列亲核取代反应主要按 S<sub>N</sub>1 还是按 S<sub>N</sub>2 历程进行？



解答：

(1). S<sub>N</sub>2;

(2). S<sub>N</sub>2;

(3). S<sub>N</sub>1;

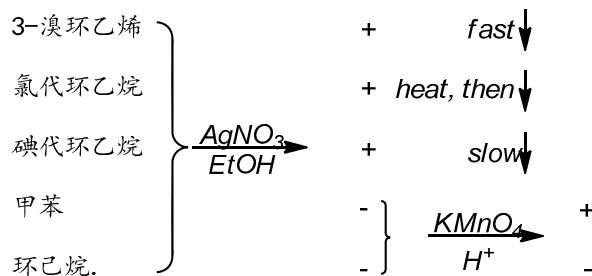
(4). S<sub>N</sub>2;

(5). S<sub>N</sub>1;

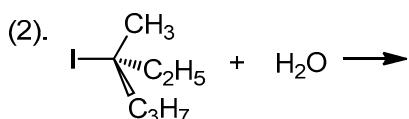
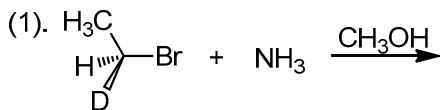
(6). S<sub>N</sub>2.

12. 用简便化学方法鉴别下列化合物：3-溴环乙烯；氯代环乙烷；碘代环乙烷；甲苯；环己烷。

解答：

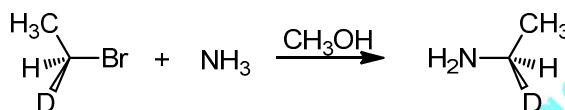


13. 写出下列亲核取代反应产物的构型式，反应产物有无旋光性，并标明 R 或 S 构型，它们是  $S_N1$  还是  $S_N2$ ？

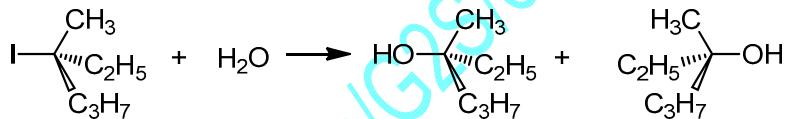


解答：

(1). 反应产物具有旋光性，为 R 构型，反应历程为  $S_N2$  历程。



(2). 反应产物无旋光性，为外消旋体，反应历程为  $S_N1$  历程。



14. 氯甲烷在  $S_N2$  水解反应中加入少量 NaI 或 KI 时反应会加快很多，为什么？

解答：

因为 I<sup>-</sup>既是很好的亲核试剂，又是很好的离去基团。反应过程如下：



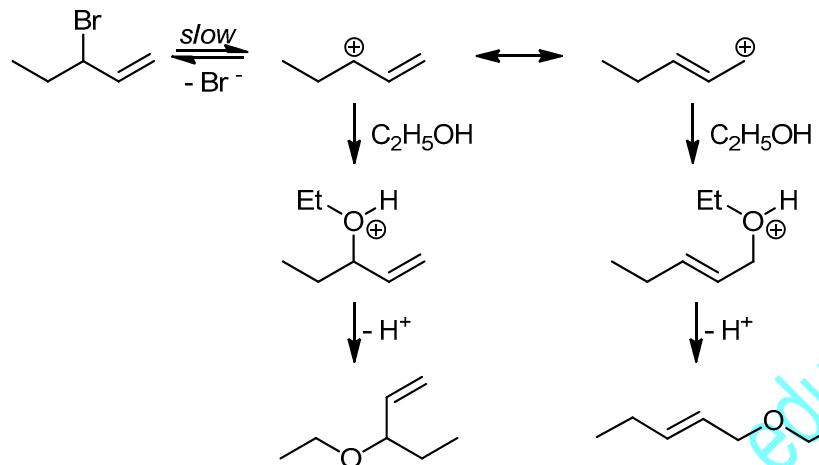
15. 解释以下结果：

已知 3-溴-1-戊烯与  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  在乙醇中的反应速率取决于  $[\text{RBr}]$  和  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ ，产物是 3-己氧基-1-戊烯；但是当它与  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  反应时，反应速率只与  $[\text{RBr}]$  有关，除了产生 3-己氧基-1-戊烯，还生成 1-乙氧基-2-戊烯。

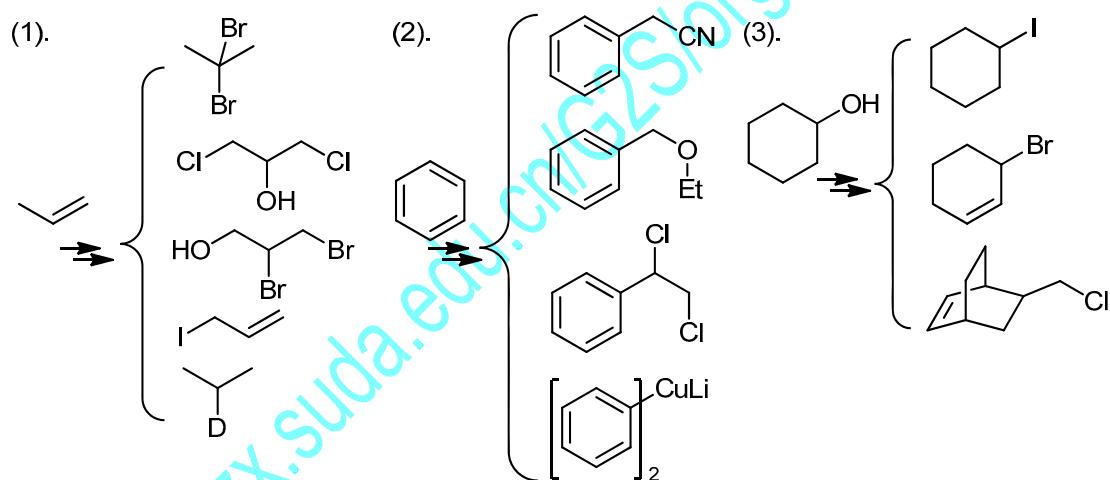
解答：

由于  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  为强亲核试剂，它与 3-溴-1-戊烯的反应为  $S_N2$  反应，所以产物为 3-己氧基-1-戊烯，而  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  为弱亲核试剂，它与 3-溴-1-戊烯

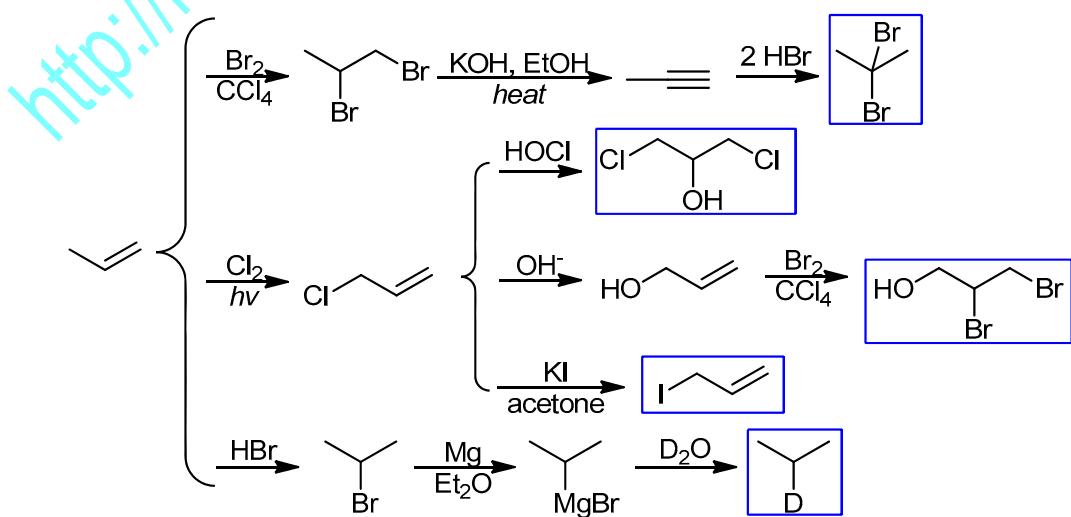
的反应为 S<sub>N</sub>1 反应，生成了烯丙基碳正离子，后者通过共轭而得到 1-乙氧基-2-戊烯：

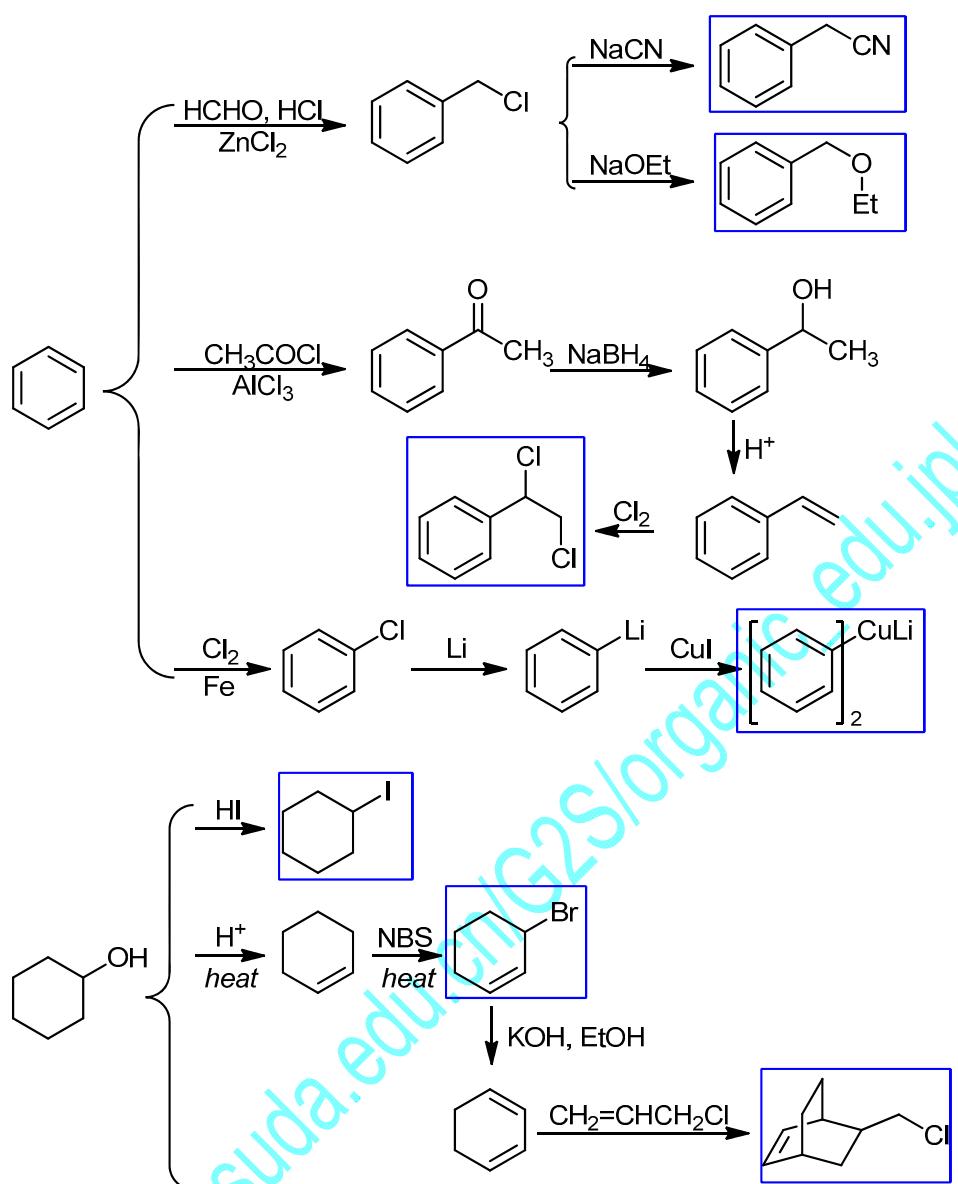


16. 由指定的原料(其它有机或无机试剂可任选)，合成下列化合物。



解答：





17. 完成以下制备:

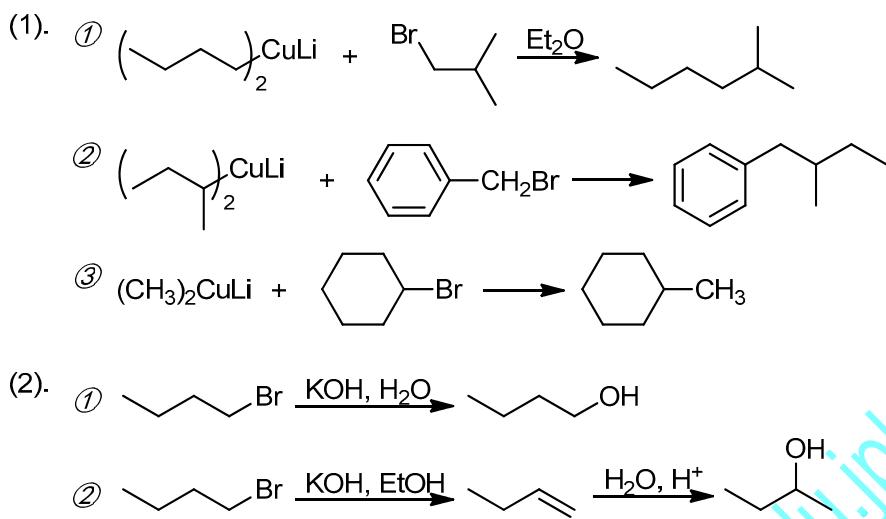
(1). 由适当的铜锂试剂制备:

- ① 2-甲基己烷,
- ② 2-甲基-1-苯基丁烷,
- ③ 甲基环己烷;

(2). 由溴代正丁烷制备:

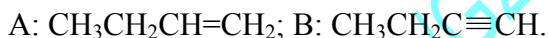
- ① 1-丁醇,
- ② 2-丁醇.

解答:



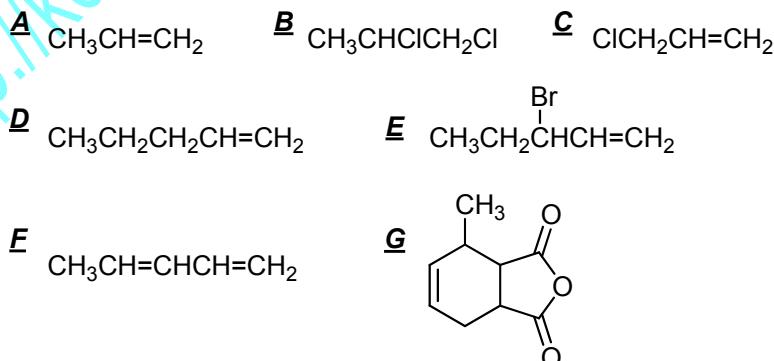
18. 分子式为  $\text{C}_4\text{H}_8$  的化合物(A), 加溴后的产物用  $\text{NaOH}$  乙醇处理生成  $\text{C}_4\text{H}_6$ (B), (B)能使溴水褪色，并能与  $\text{AgNO}_3$  的氨溶液发生沉淀，推出(A)、(B)的结构式并写出相应的反应式。

解答:



19. 某烃  $\text{C}_3\text{H}_6$ (A)在低温时生成  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ (B); 在高温时则生成  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$  (C), 使 C 与碘化乙基镁作用得  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ (D), 后者与 NBS 作用生成  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$ (E)。使 E 与氢氧化钠的酒精溶液共热, 主要生成  $\text{C}_5\text{H}_8$ (F), 后者又可与丁烯二酸酐发生双烯合成(G), 写出各步反以及由应式, 以及由 A 至 G 的构造式。

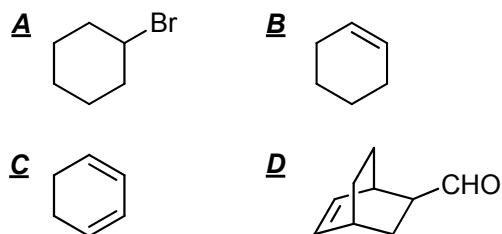
解答:



20. 某卤烃 A, 分子式  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ , 用  $\text{NaOH}$  乙醇处理得 B( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ), B 与溴反应的生成物再用  $\text{KOH}$ -乙醇处理得(C), (C)可与  $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$  进行狄尔斯-阿尔德反应

生成(D), 将 C 臭氧水还原水解可得  $\text{OHCCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  和  $\text{OHCCHO}$ . 试推出 A、B、C、D 的结构式，并写出所有的反应式。

解答：



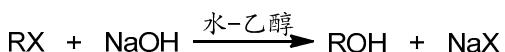
21. 溴化苄与水在甲酸溶液中反应生成苯甲醇，速率与 $[\text{H}_2\text{O}]$ 无关，在同样条件下对甲基溴化苄与水的反应速率是前者的 58 倍。苄基溴与  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  在无水乙醇中反应生成苄基乙基醚，速率取决于  $[\text{RBr}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ ，同样条件下对甲基苄基溴的反应速率仅是前者的 1.5 倍，相差无几。为什么会有这些结果？试说明（1）溶剂极性，（2）试剂的亲核能力，（3）电子效应（推电子取代基的影响）对上述反应会产生何种影响。

解答：

溴化苄与水在甲酸溶液中的反应速率与 $[\text{H}_2\text{O}]$ 无关，说明反应按照  $\text{S}_{\text{N}}1$  历程进行，极性溶剂甲酸会稳定中间体碳正离子。溴化苄与水的反应过程中会生成碳正离子  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$ ，而对甲基溴化苄与水的反应则会生成碳正离子  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$ 。后者由于甲基的供电子效应，导致碳正离子稳定性增大，所以对甲基溴化苄的反应速率是溴化苄的 58 倍；

苄基溴与  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  在乙醇溶液中反应时，由于  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  的亲核性强，反应按照  $\text{S}_{\text{N}}2$  历程进行，所以反应速率与  $[\text{RBr}]$  及  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$  都有关。由于  $\text{S}_{\text{N}}2$  历程中，过渡态的电荷本身就比较分散，溶剂极性和甲基的推电子效应对反应速率的影响不明显，所以两者的反应速率相差不大。

22. 以  $\text{RX}$  与  $\text{NaOH}$  在水-乙醇中的反应为例，就表格中该点对  $\text{S}_{\text{N}}1$  和  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应进行比较。



比较项目	$S_N2$	$S_N1$
1. 动力学级数	二级反应	一级反应
2. 立体化学	瓦尔等转化	外消旋化或构形转化或保持
3. 重排现象	无重排	有重排
4. $RCl$ , $RBr$ , $RI$ 的相对速率	$RI > RBr > RCl$	$RI > RBr > RCl$
5. $CH_3X$ , $CH_3CH_2X$ , $(CH_3)_2CHX$ , $(CH_3)_3CX$ 的相对速率	$CH_3X > CH_3CH_2X > (CH_3)_2CHX > (CH_3)_3CX$	$(CH_3)_3CX > (CH_3)_2CHX > CH_3CH_2X > CH_3X$
6. $[RX]$ 加倍对反应速率的影响	反应速率增加	反应速率增加
7. $[NaOH]$ 加倍对反应速率的影响	反应速率增加	反应速率无明显变化
8. 增加溶剂中水的含量对反应速率的影响	反应速率减小	反应速率增加
9. 增加溶剂中乙醇的含量对反应速率的影响	反应速率增加	反应速率减小
10. 升温对速率的影响	反应速率增加	反应速率增加

23. 试从适当的原料出发, 用五种不同的方法制备辛烷:

解答:

