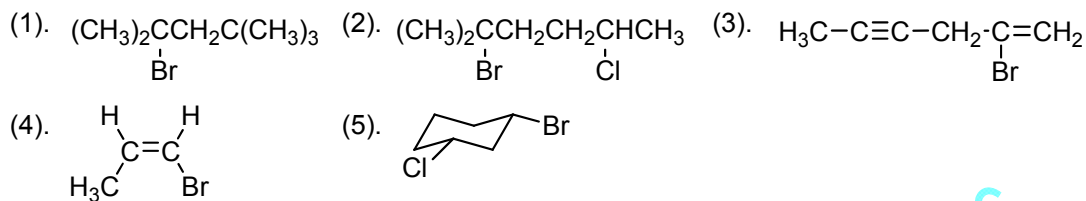


## 第九章 卤代烃

1. 用系统命名法命名下列化合物:



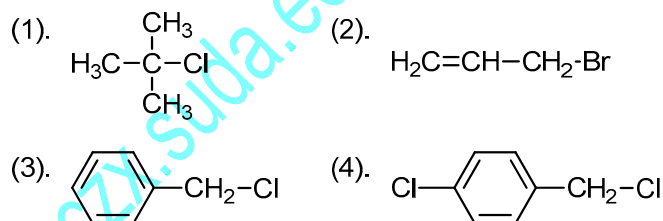
解答:

- (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). 苄基氯; (4). 对基苄基氯.

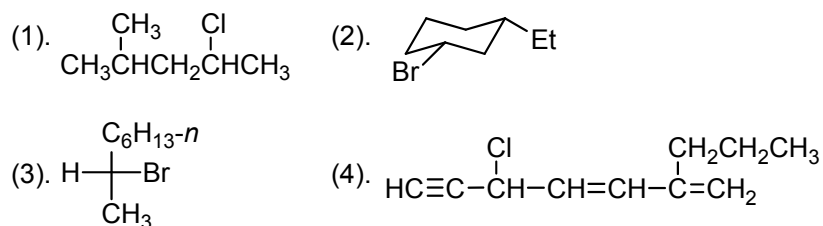
解答:



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-bromooctane (4). 5-chloro-3-propyl-1,3-heptadien-6-yne

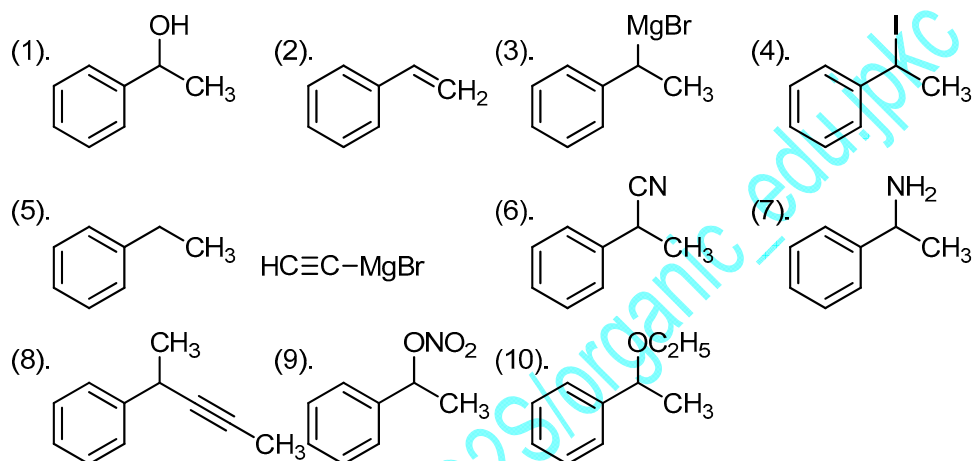
解答:



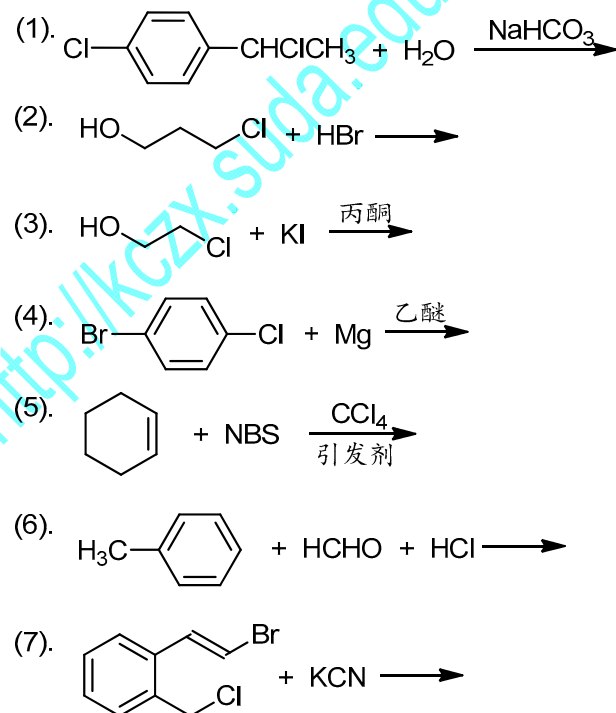
4. 用方程式表示 $\alpha$ -溴代乙苯与下列化合物反应的主要产物。

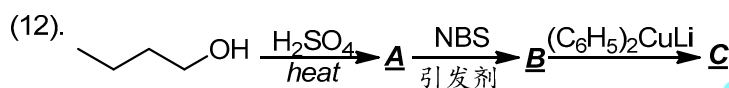
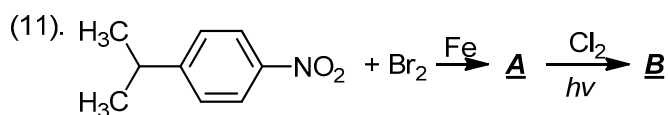
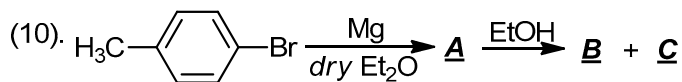
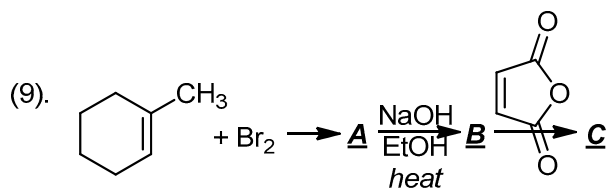
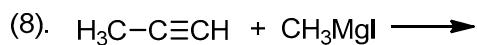
- (1). NaOH(水); (2). KOH(醇); (3) Mg, 乙醚;  
 (4). NaI/丙酮; (5). 产物(3)+CH $\equiv$ CH; (6). NaCN;  
 (7). NH $_3$ ; (8). CH $_3$ C $\equiv$ C $^-$ ; (9). AgNO $_3$ , 醇;  
 (10). C $_2$ H $_5$ ONa.

解答:

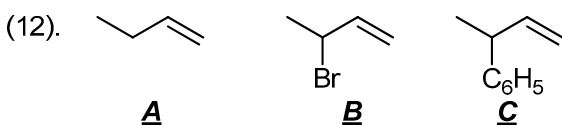
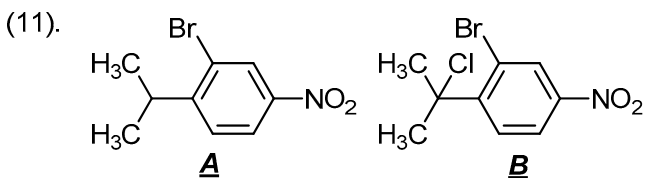
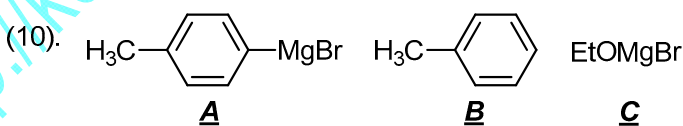
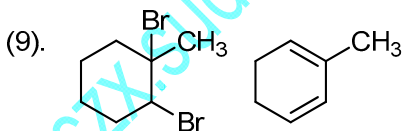
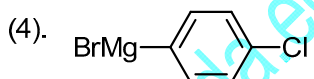
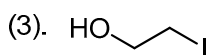
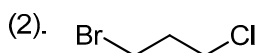
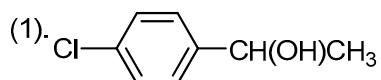


5. 写出下列反应的产物:



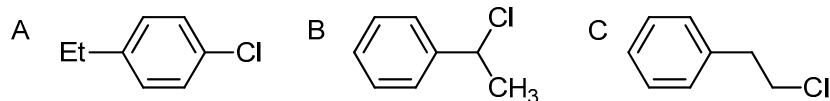


解答:

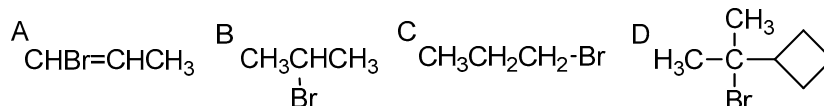


6. 将以下各组化合物, 按照不同要求排列成序:

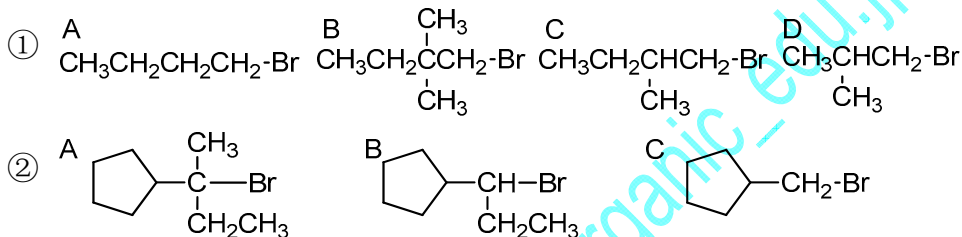
(1). 水解速率:



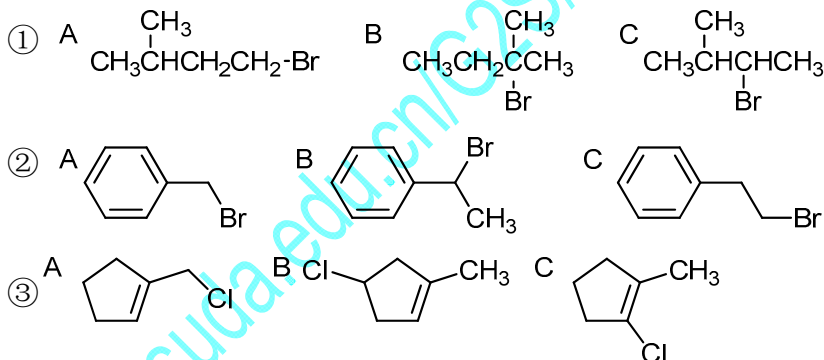
(2). 与  $\text{AgNO}_3$ -乙醇溶液反应难易程度:



(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).  $\text{B} > \text{C} > \text{A}$

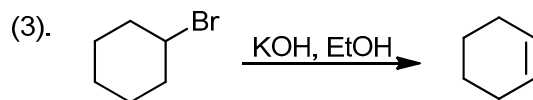
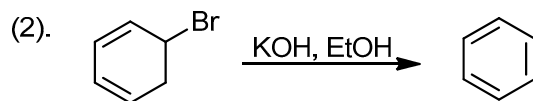
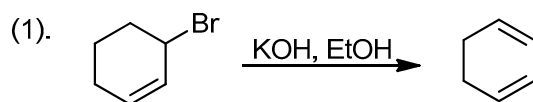
(2).  $\text{D} > \text{B} > \text{C} > \text{A}$

(3). ①  $\text{A} > \text{D} > \text{C} > \text{B}$ ; ②  $\text{C} > \text{B} > \text{A}$ .

(4). ①  $\text{B} > \text{C} > \text{A}$ ; ②  $\text{B} > \text{A} > \text{C}$ ; ③  $\text{A} > \text{B} > \text{C}$ .

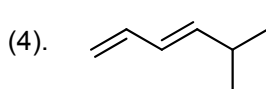
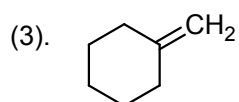
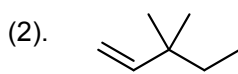
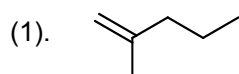
7. 写出下列化合物在浓  $\text{KOH}$  醇溶液中脱卤化氢的反应式, 并比较反应速率的快慢. 3-溴环己烯; 5-溴-1,3-环己二烯; 溴代环己烷.

解答:

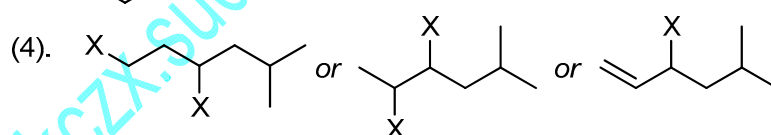
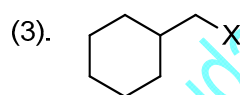
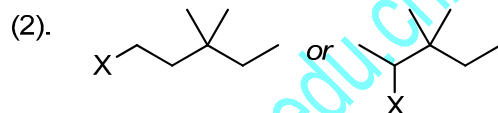
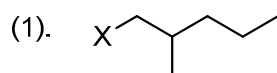


反应速率: (2)>(1)>(3).

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  $S_N1$  历程, 那些则属于  $S_N2$  历程?

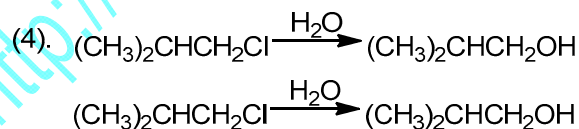
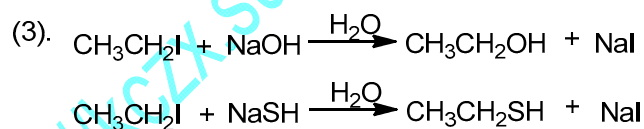
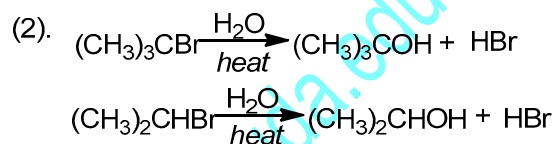
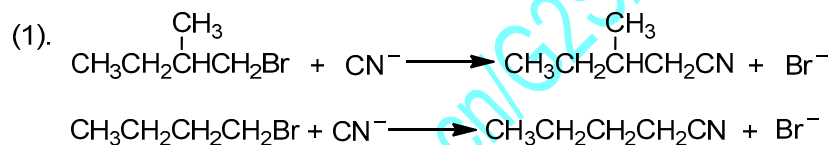
- (1). 一级卤代烷速率大于三级卤代烷;
- (2). 碱的浓度增加, 反应速率无明显变化;
- (3). 二步反应, 第一步反是决定速率的步骤;
- (4). 增加溶剂的含水量, 反应速率明显加快;
- (5). 产物的构型 80%消旋, 20%转化;
- (6). 进攻试剂亲核性愈强, 反应速率愈快;

- (7). 有重排现象;  
 (8). 增加溶剂含醇量, 反应速率加快。

解答:

- (1).  $S_N2$ , 因为三级卤代烷按照  $S_N2$  反应速率很慢;  
 (2).  $S_N1$ , 因为反应速率与亲核试剂浓度无关;  
 (3).  $S_N1$ , 这是  $S_N1$  的特点;  
 (4).  $S_N1$ , 溶剂极性的增大有利于分散碳正离子上的正电荷;  
 (5).  $S_N1$ , 这是  $S_N1$  的特点;  
 (6).  $S_N2$ , 因为  $S_N1$  反应速率受亲核试剂影响较小;  
 (7).  $S_N1$ , 这是  $S_N1$  的特点;  
 (8).  $S_N2$ , 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。



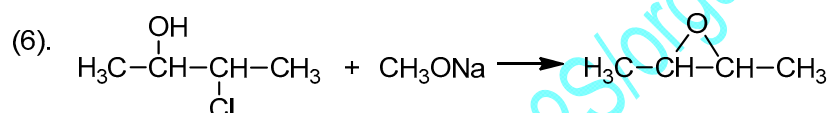
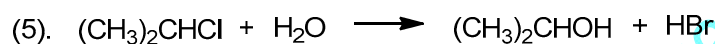
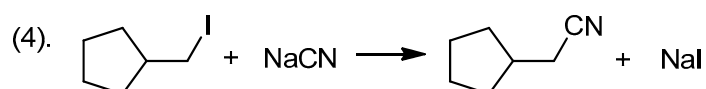
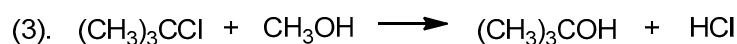
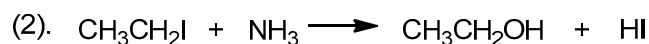
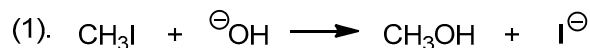
解答:

- (1). 第二个反应快。因为反应主要按照  $S_N2$  历程进行, 前者  $\beta$ -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  $S_N1$  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  $S_N2$  历程进行,  $SH^-$  亲核性比  $OH^-$  强;

(4). 第二个反应快。因为  $I^-$  相对于  $Cl^-$ , 是一个更好的离去基团。

11. 推测下列亲核取代反应主要按  $S_N1$  还是按  $S_N2$  历程进行?



解答:

(1).  $S_N2$ ;

(2).  $S_N2$ ;

(3).  $S_N1$ ;

(4).  $S_N2$ ;

(5).  $S_N1$ ;

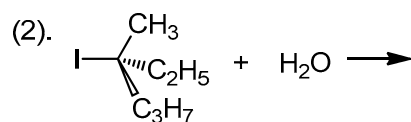
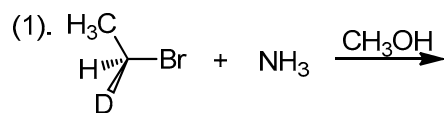
(6).  $S_N2$ .

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

解答:

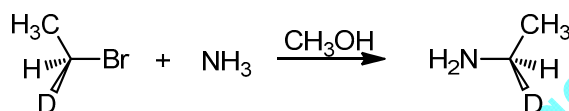


13. 写出下列亲核取代反应产物的构型式，反应产物有无旋光性，并标明 R 或 S 构型，它们是  $S_N1$  还是  $S_N2$ ?

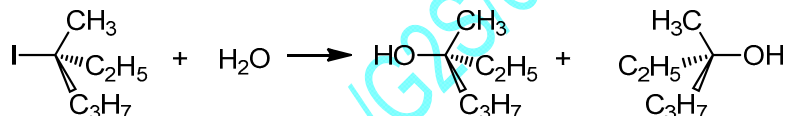


解答:

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



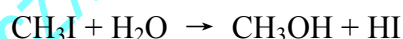
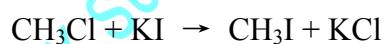
(2). 反应产物无旋光性，为外消旋体，反应历程为  $S_N1$  历程。



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  $\text{I}^-$  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:

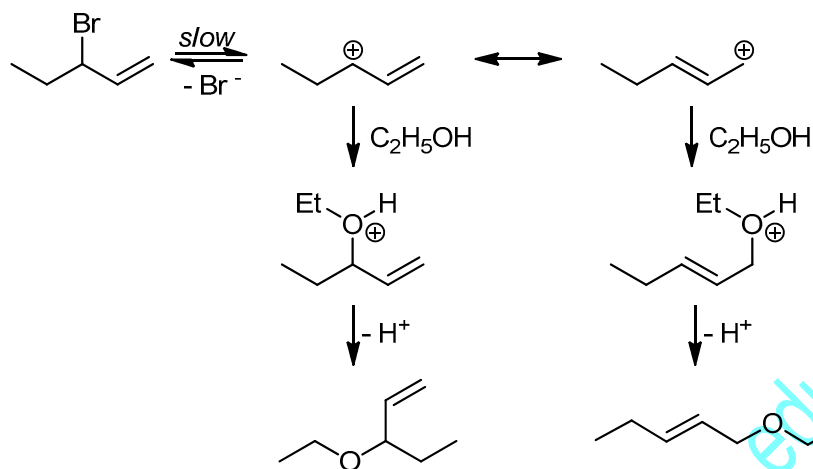
已知 3-溴-1-戊烯与  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  在乙醇中的反应速率取决于  $[\text{RBr}]$  和  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ ，产物是 3-乙氧基-1-戊烯；但是当它与  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  反应时，反应速率只与  $[\text{RBr}]$  有关，除了产生 3-乙氧基-1-戊烯，还生成 1-乙氧基-2-戊烯。

解答:

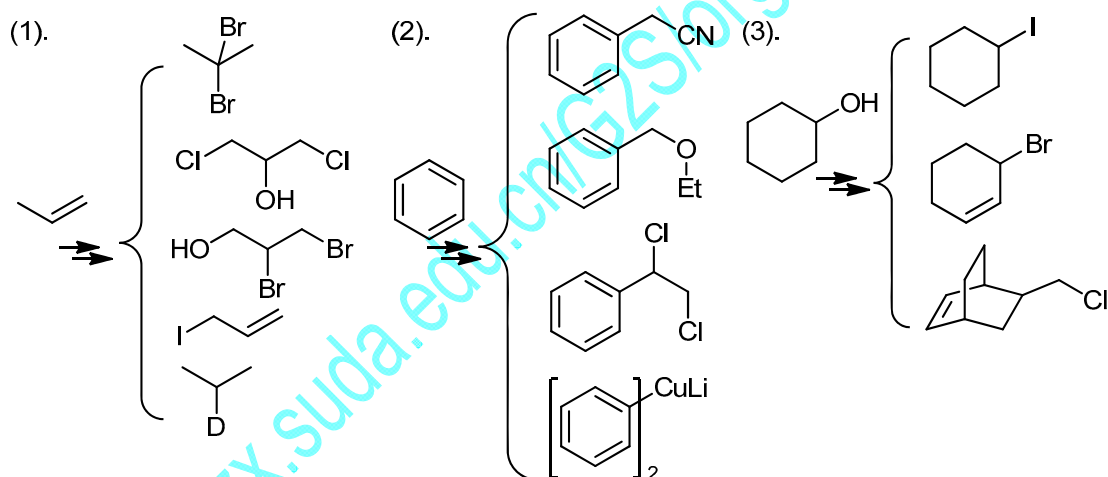
由于  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  为强亲核试剂，它与 3-溴-1-戊烯的反应为  $S_N2$  反应，所以产物为 3-乙氧基-1-戊烯，而  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  为弱亲核试剂，它与 3-溴-1-戊烯



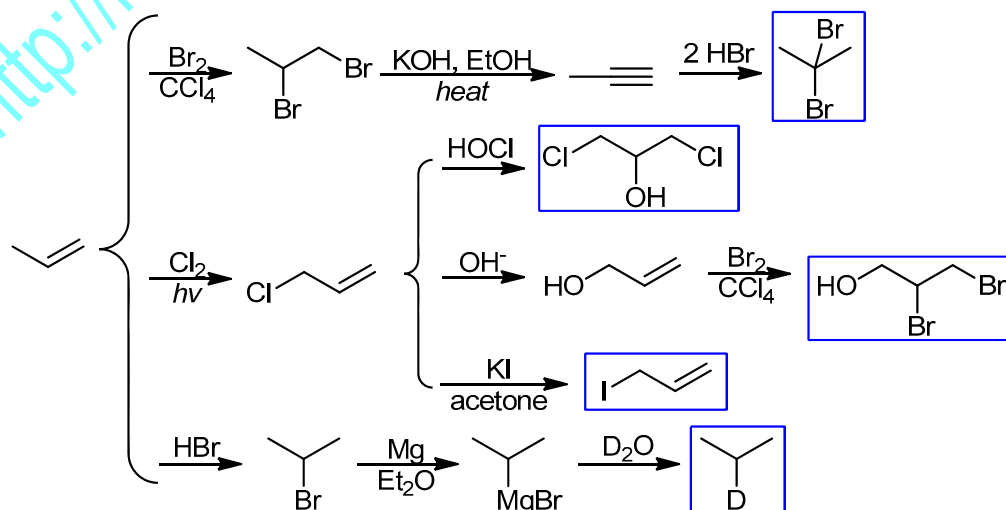
的反应为  $S_N1$  反应, 生成了烯丙基碳正离子, 后者通过共轭而得到 1-乙氧基-2-戊烯:

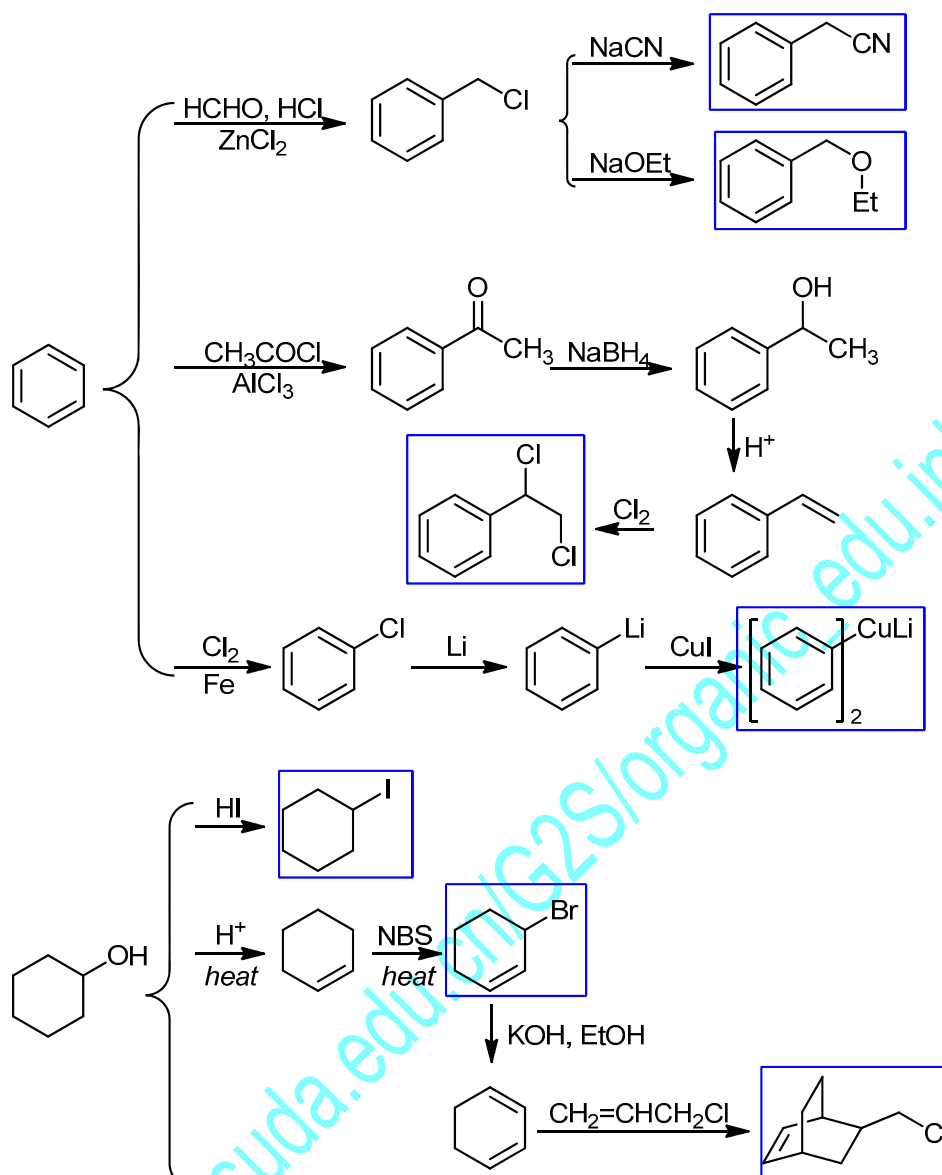


16. 由指定的原料(其它有机或无机试剂可任选), 合成下列化合物。



解答:





17. 完成以下制备:

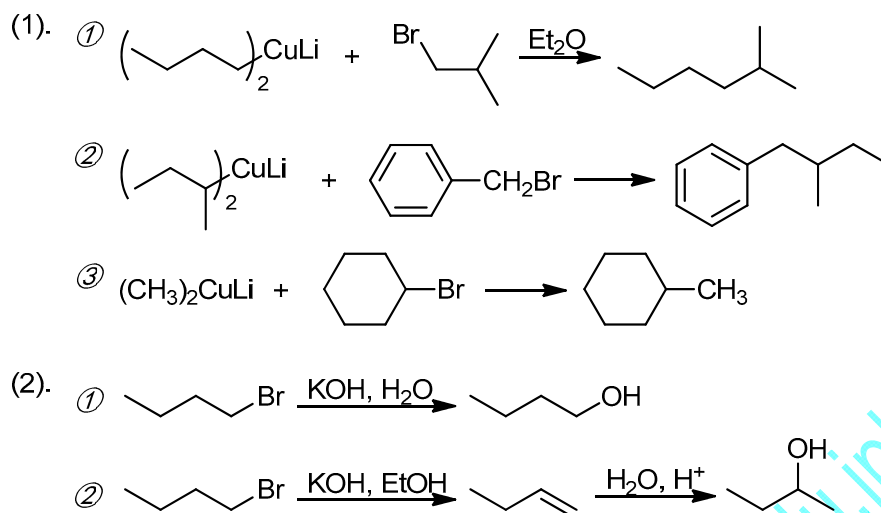
(1). 由适当的铜锂试剂制备:

- 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)能使溴水推色, 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。

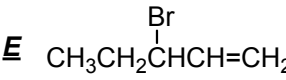
解答:

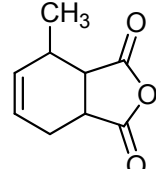
A:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ; B:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ .

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:

**A**  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$       **B**  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$       **C**  $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

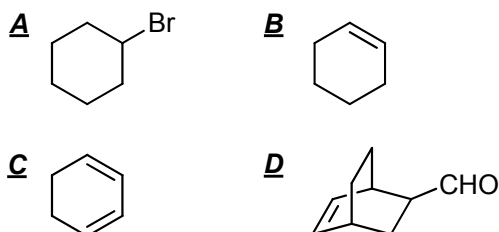
**D**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$       **E** 

**F**  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$       **G** 

20. 某卤烃 A, 分子式  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ , 用  $\text{NaOH}$  乙醇处理得  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{10})$ , 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:



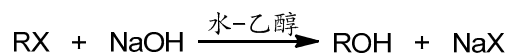
21. 溴化苄与水在甲酸溶液中反应生成苯甲醇, 速率与  $[\text{H}_2\text{O}]$  无关, 在同样条件下对甲基苄基溴与水的反应速率是前者的 58 倍。苄基溴与  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  在无水乙醇中反应生成苄基乙基醚, 速率取决  $[\text{RBr}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ , 同样条件下对甲基苄基溴的反应速率仅是前者的 1.5 倍, 相差无几。为什么会有这些结果? 试说明 (1) 溶剂极性, (2) 试剂的亲核能力, (3) 电子效应 (推电子取代基的影响) 对上述反应会产生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

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 <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 1
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 <sub>3</sub> X, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> X, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHX, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CX 的相对速率	CH <sub>3</sub> X > CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> X > (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHX > (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CX	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CX > (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHX > CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> X > CH <sub>3</sub> X
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:

