

## 第八章 $sp^3$ 杂化碳原子的亲核取代反应

### (Nucleophilic Substitutions at $sp^3$ Hybridized Carbon)

#### 习题 8-1

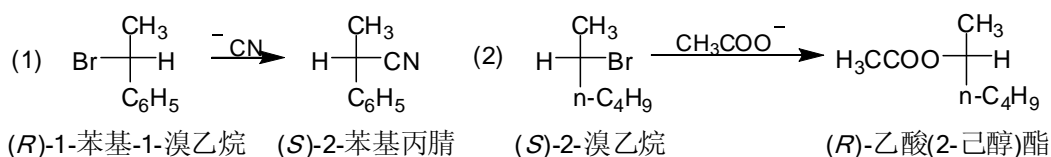
(1)、(2)、(4) 不能进行；(3)、(5) 可以进行。

说明：(1) 和 (2) 属于弱碱不能置换强碱

(3) 和 (5) 均为强碱置换弱碱，故能进行。其中 (3) 中比较  $H_2O$  与  $Cl^-$  的碱性要查看对比  $H_3O^+$  与  $HCl$  的  $pK_a$  数据。

(4) 不能进行的原因在于强碱  $NaNH_2$  遇到醇（质子酸）将转化为醇钠和  $NH_3$ 。

习题 8-2 构型发生转化，判断反应为  $S_N2$  机理。



习题 8-3 (略)

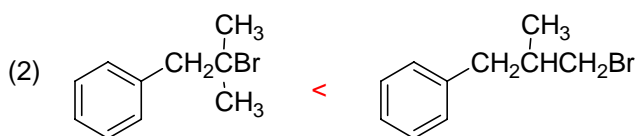
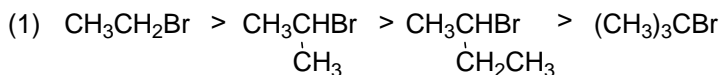
#### 习题 8-4

$\text{o.p.值} = 5.3/53.6 \times 100\% = 10\% = \text{e.e.值}$ ，即该产物中两种异构体的比例为 55%：45%，则外消旋比例为 90%。

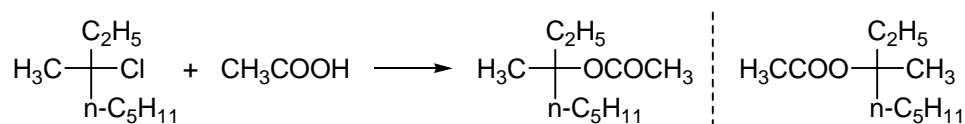
#### 习题 8-5

(1) 前者快；(2) 两者相近；(3) 前者快；(4) 后者快。

#### 习题 8-6

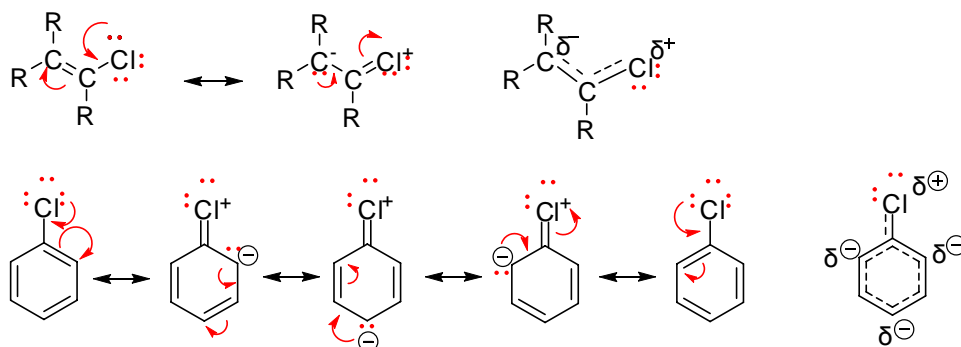


#### 习题 8-7

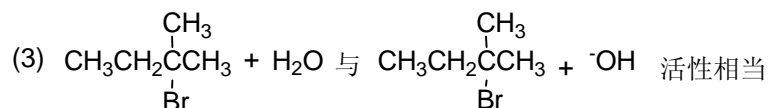
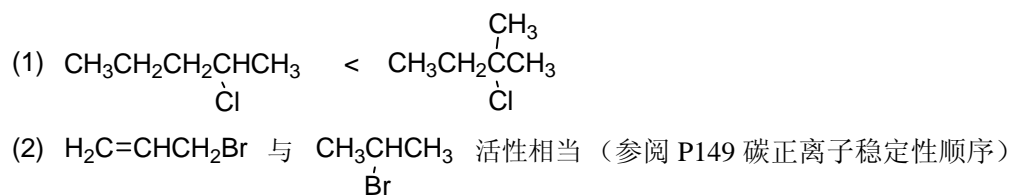


3 级卤代烃，判断为  $S_N1$  反应，反应发生在手性中心碳原子上，故得到外消旋产物。

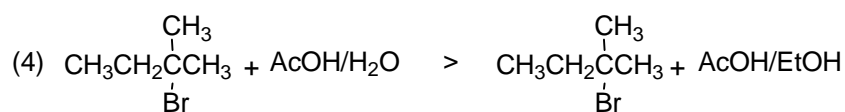
## 习题 8-8



## 习题 8-9

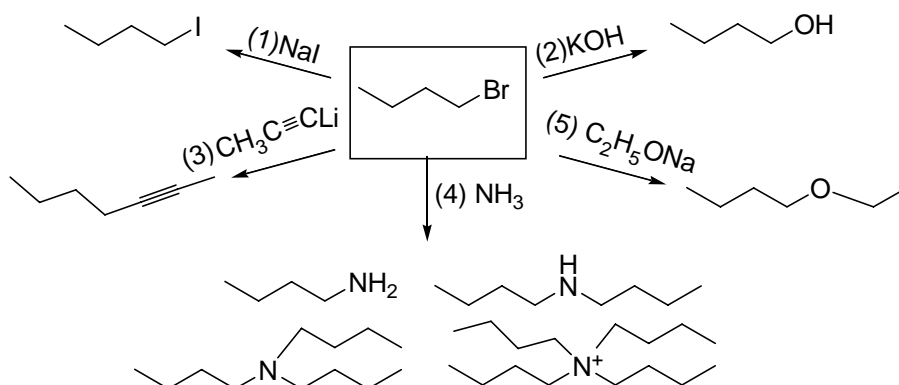


( $\text{S}_{\text{N}}1$  反应, 亲核试剂在碳正离子形成后才进入, 故对反应影响很小)

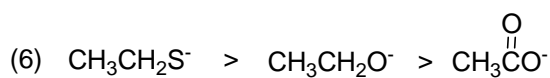
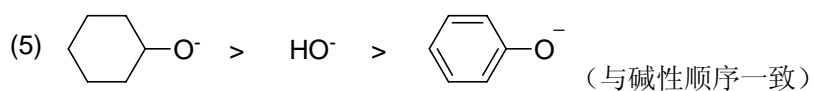
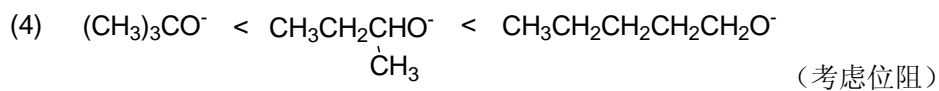
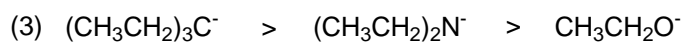
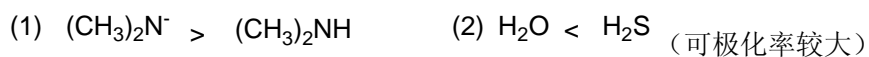


( $\text{S}_{\text{N}}1$  反应, 溶剂极性大者有利于  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应)

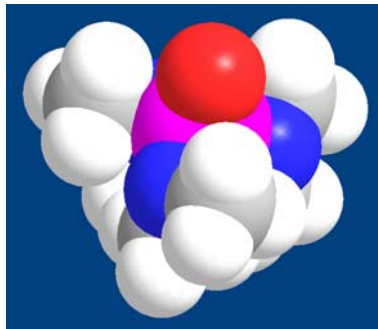
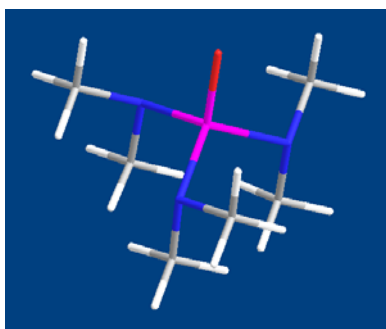
## 习题 8-10



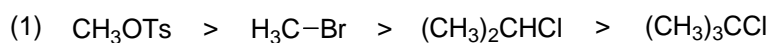
## 习题 8-11



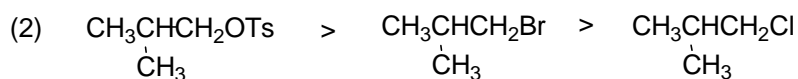
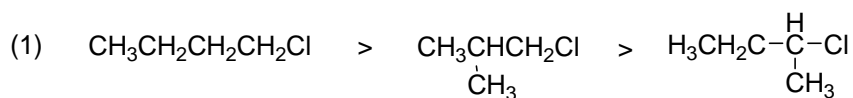
习题 8-12 电子云密度分布略，分子 3D 图形如下：

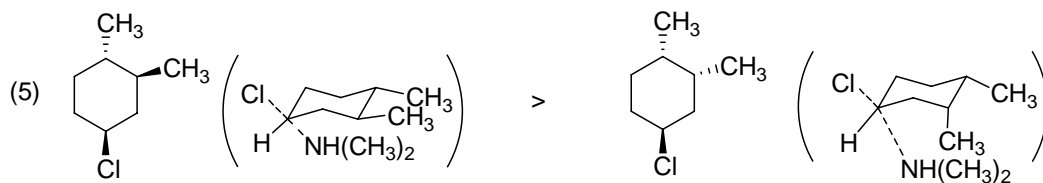
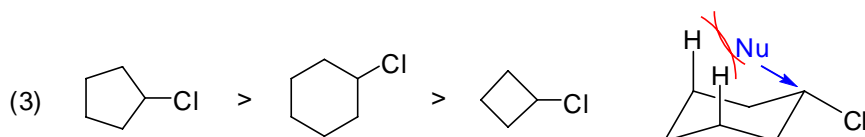


## 习题 8-13



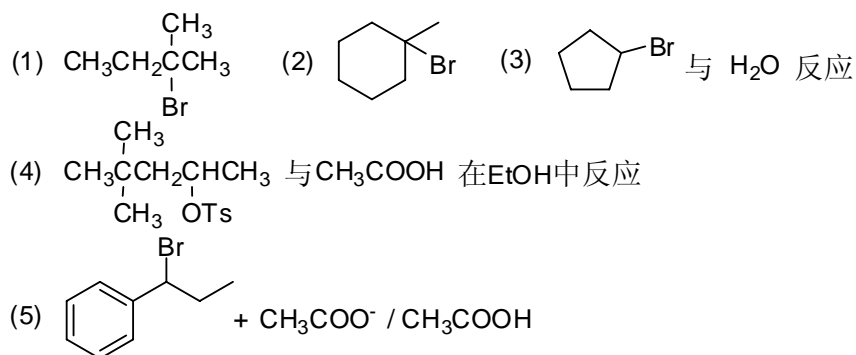
## 习题 8-14



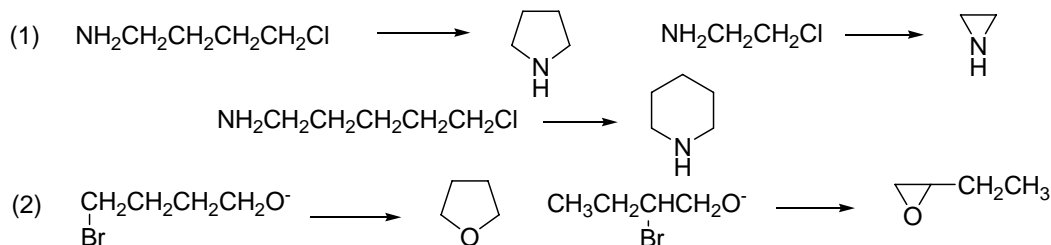


## 习题 8-15

更容易以  $\text{S}_{\text{N}}1$  机理进行的是：



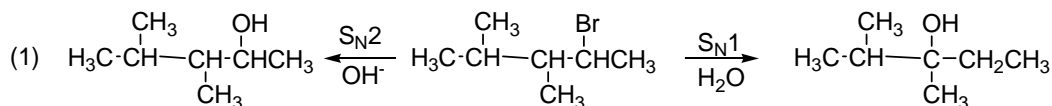
## 习题 8-16

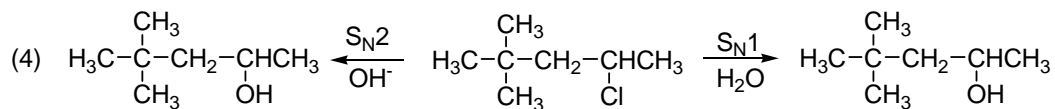
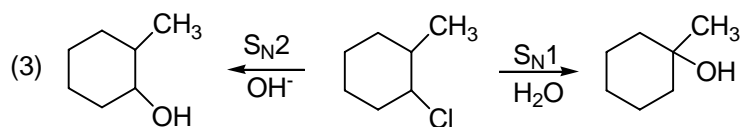
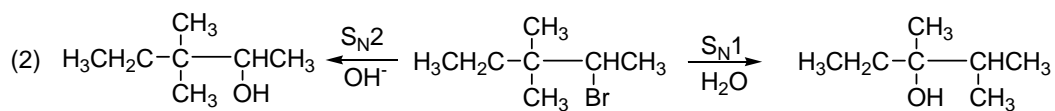


一般情况下，在一个分子中，同时具有两种可以相互反应的基团，则在它们的空间距离相近的情况下可能发生分子内的反应成环。通常容易形成的环有三、五、六元环。

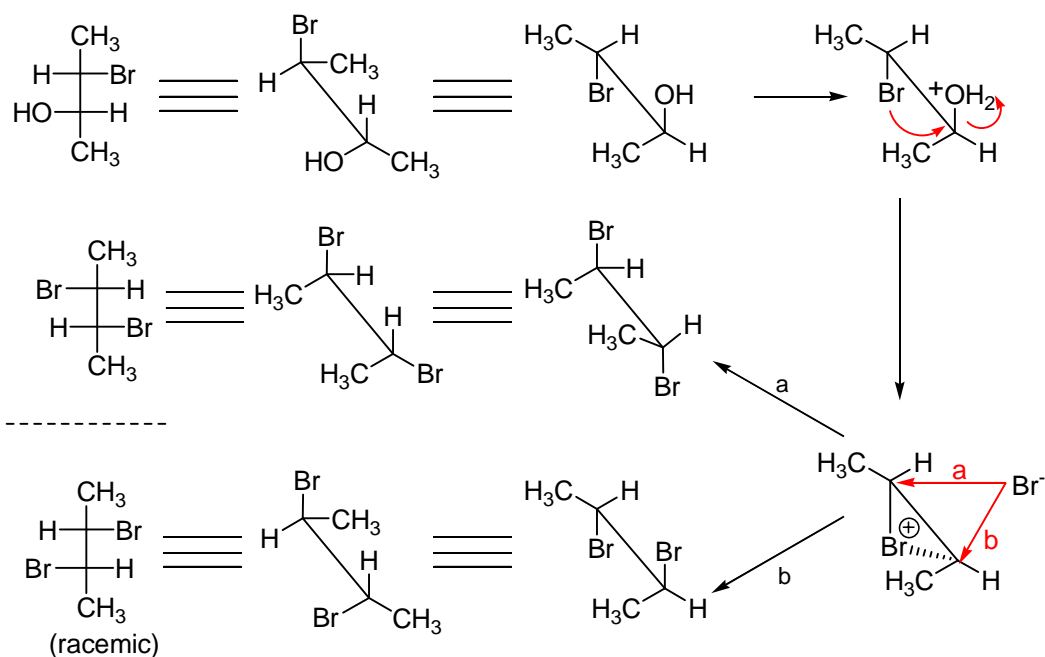
## 习题 8-17

除 (4) 外均容易发生重排反应

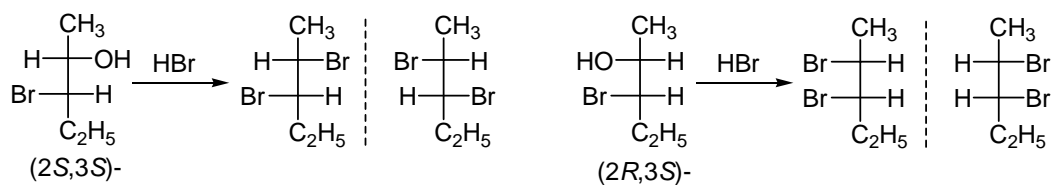




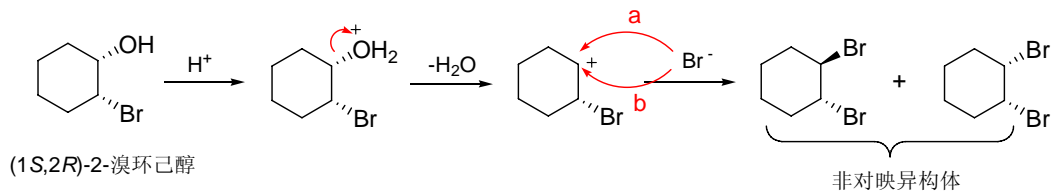
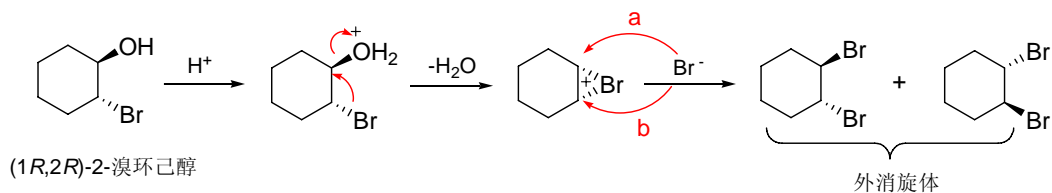
## 习题 8-18



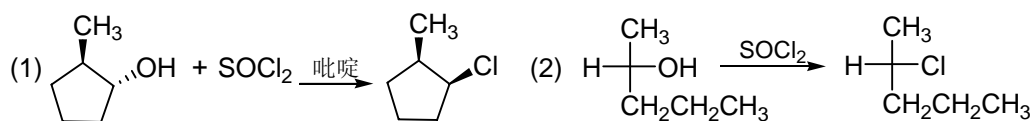
## 习题 8-19



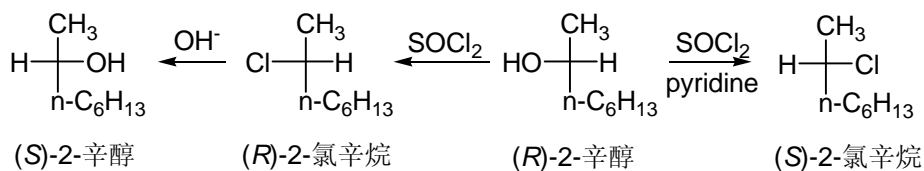
## 习题 8-20



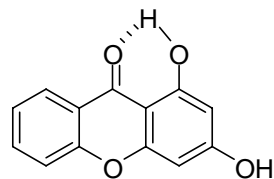
## 习题 8-21



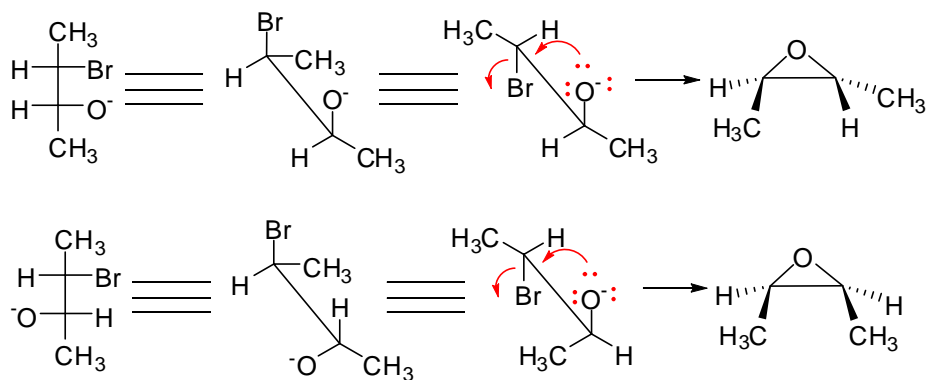
## 习题 8-22



## 习题 8-23 其中一个羟基可形成稳定的六元环分子内氢键。

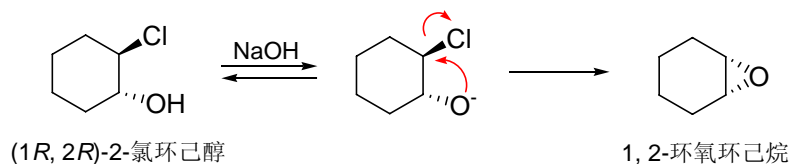


## 习题 8-24

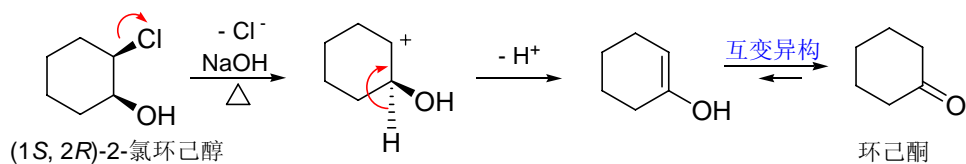


## 习题 8-25

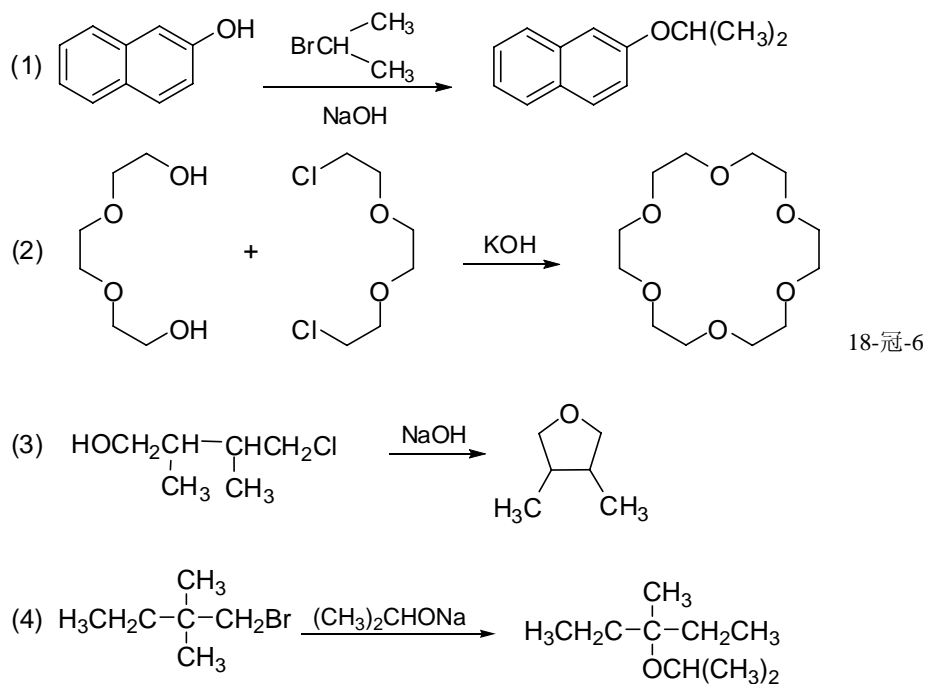
在(1*R*, 2*R*)-2-氯环己醇中, 由于羟基处在离去基团的背面, 发生了分子内的亲核取代反应, 形成了环氧环;



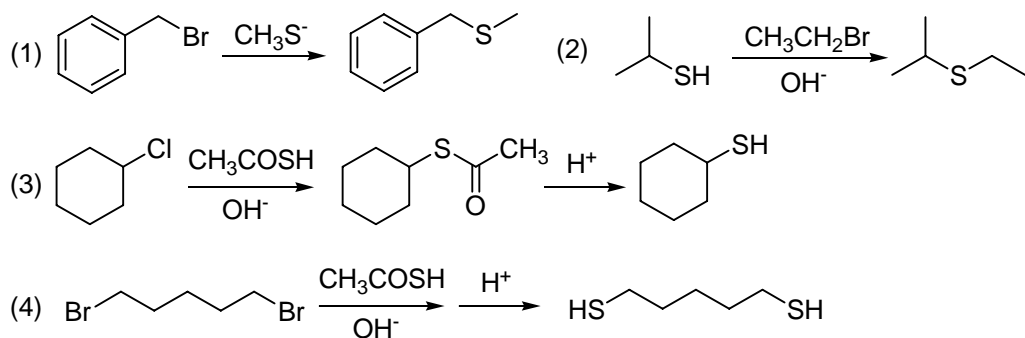
而在(1*S*, 2*R*)-2-氯环己醇中, 羟基与离去基团 Cl 处于环的同一侧, 不符合分子内成环的立体化学要求, 当 Cl 离去形成碳正离子后, 相邻的连氧碳上脱去质子, 发生了消去反应, 首先形成了环己烯醇, 再互变异构形成最终的产物环己酮。



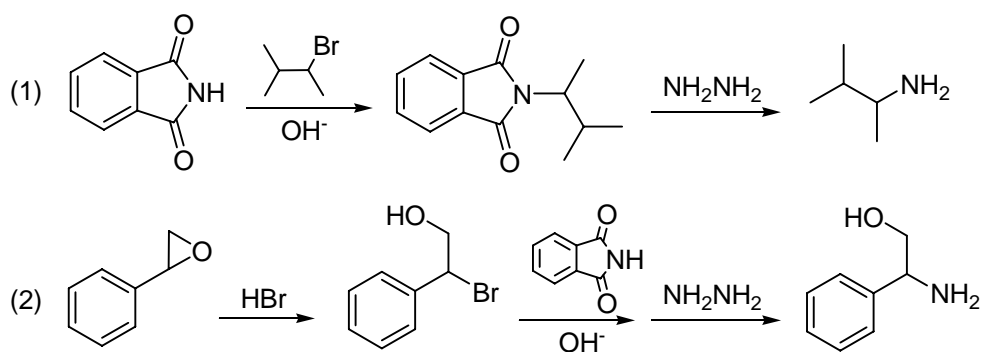
### 习题 8-26



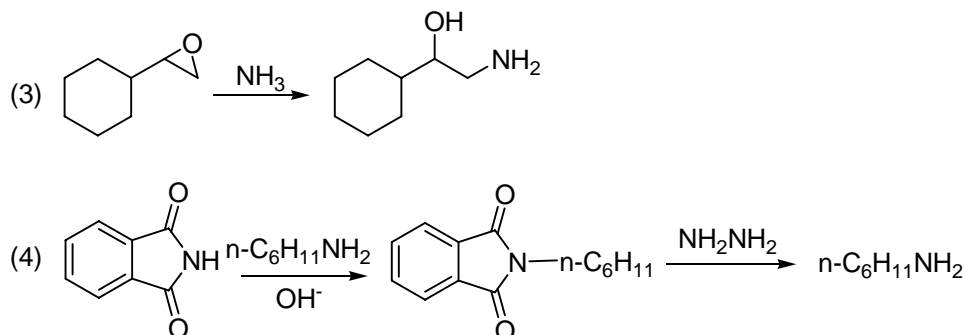
### 习题 8-27



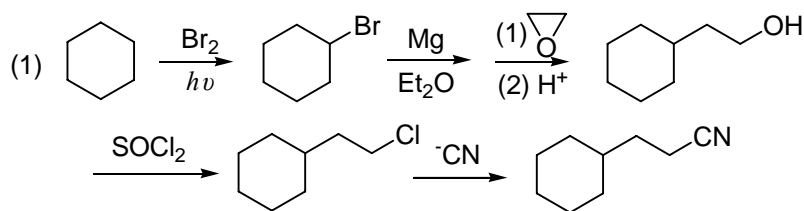
## 习题 8-28



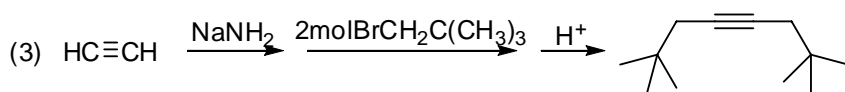
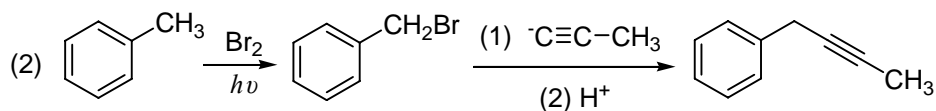
该化合物也可以从 2-氨基苯乙酸还原羧基得到。



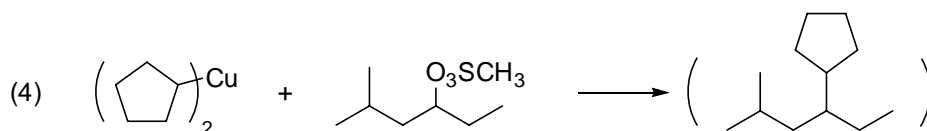
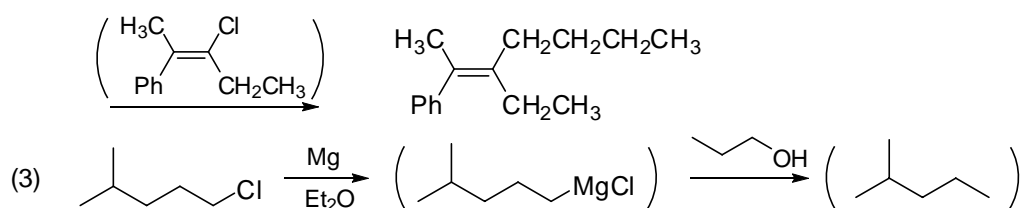
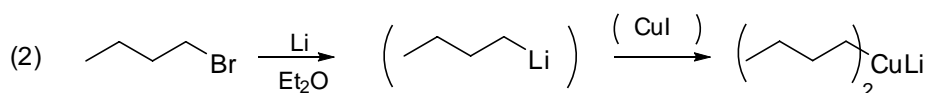
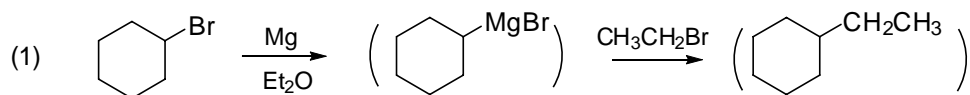
## 习题 8-29



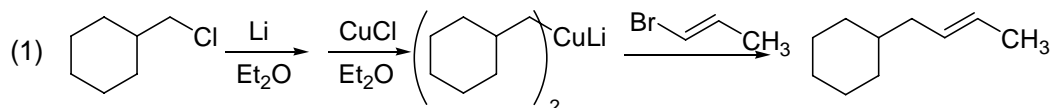




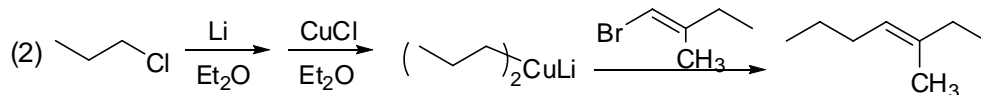
## 习题 8-30



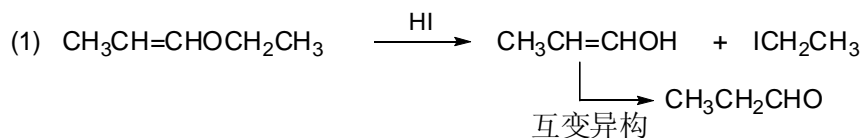
## 习题 8-31



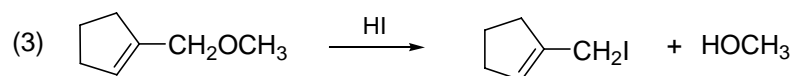
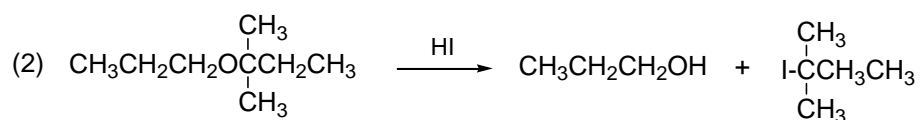
学习第十一章后，可以先合成炔烃，然后还原得到上述目标产物。



## 习题 8-32

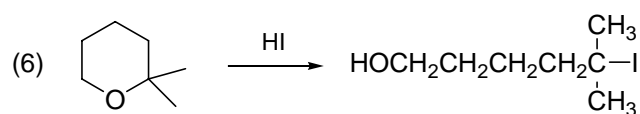
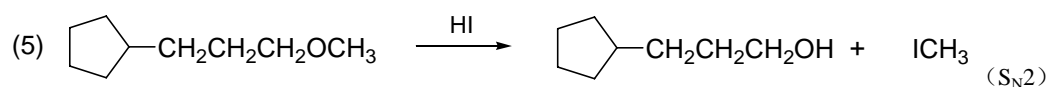
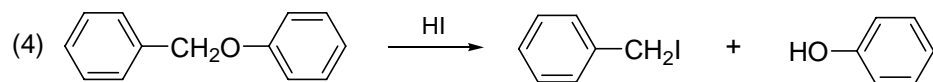


也存在 C=C 发生加成的可能

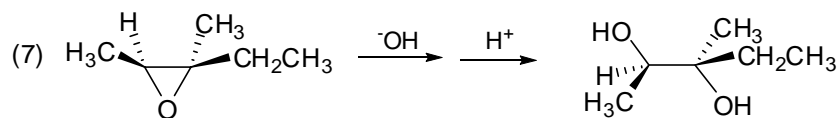
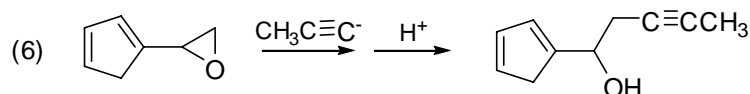
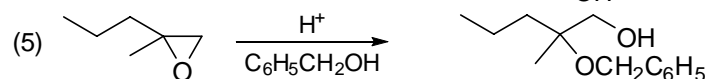
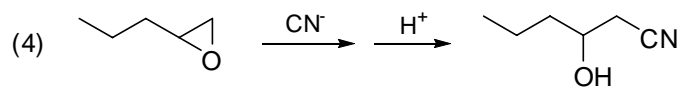
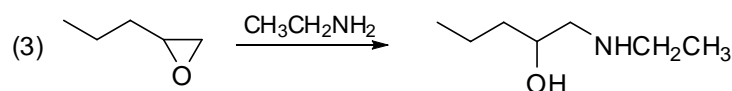
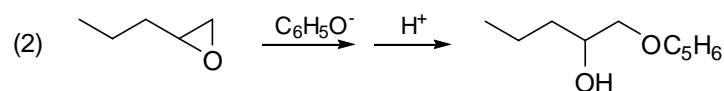
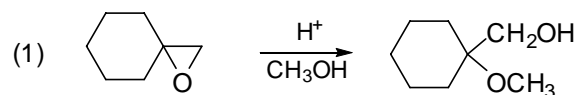


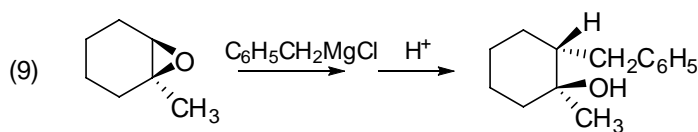
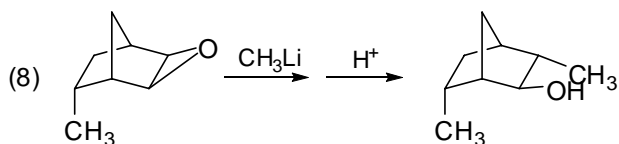
以上结果是考虑烯丙型碳正离子稳定，反应以  $S_N1$  进行。

甲基与 1 级烷基的醚也可能按照  $S_N2$  机理进行，得到  $\text{CH}_3\text{I}$ 。

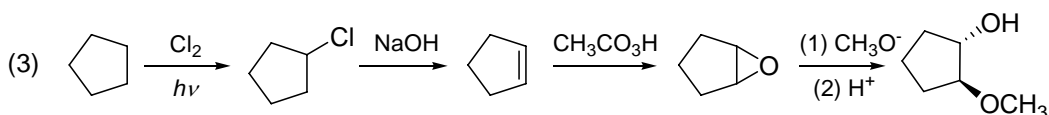
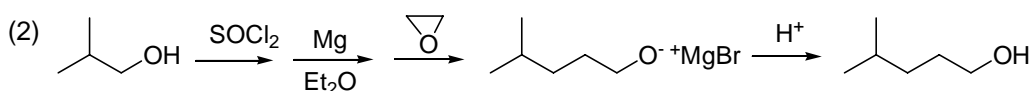
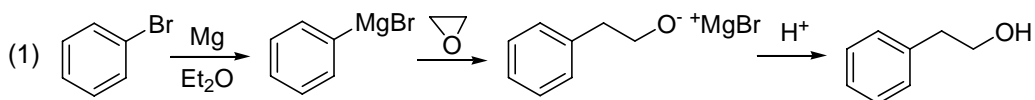


### 习题 8-33

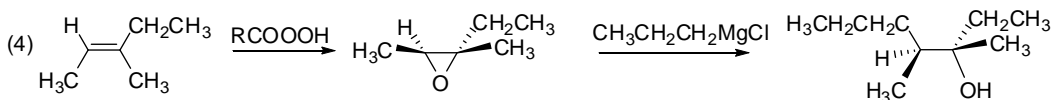




## 习题 8-34



说明：烯烃在过氧酸 ( $\text{RCOOOH}$ ) 作用下的氧化反应是合成环氧化合物的重要方法，详见第十一章。



## 习题 8-35 ~ 39 略

## 习题 8-40

- (1)  $\text{CN}^-$ ; (2)  $\text{H}_2\text{S}$ ; (3)  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_2$  在甲醇中无法存在，该题不妥); (4)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ;  
(5)  $\text{Br}^-$ ; (6)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 。

## 习题 8-41

- (1)  $\text{CN}^-$ ; (2)  $\text{H}_2\text{S}$ ; (3)  $\text{NH}_2^-$ ; (4)  $\text{OH}^-$ ; (5)  $\text{Br}^-$ ; (6)  $\text{CH}_3\text{O}^-$ 。

## 习题 8-42: 下列各对分子或离子中哪个是更好的离去基团

- (1)  $-\text{OTs}$ ; (2)  $-\text{NHCOCH}_3$ ; (3)  $-\text{NH}_3^+$ ; (4)  $-\text{OH}^+\text{CH}_3$ ;  
(5)  $-\text{OMs}$ ; (6)  $-\text{Br}$

## 习题 8-43 判断下列各组反应进行的快慢

- (1) 前者比后者慢 (判断为  $\text{S}_{\text{N}}2$  机理, 苯氧负离子碱性弱, 亲核性相应也弱);  
(2) 前者比后者快 (因采用强亲核试剂, 故判断为  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应);  
(3) 前者比后者快 (判断为  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应);

(4) 前者比后者快 (判断为  $S_N2$  反应, 而且因为溴代苯一般难以发生亲核取代反应, 无论  $S_N1$  或者  $S_N2$ , 后者均慢)。

#### 习题 8-44

(1)  $S_N2$ ; (2)  $S_N1$ ; (3)  $S_N2$ ; (4)  $S_N2$ ; (5)  $S_N1$ ; (6)  $S_N2$ 。

#### 习题 8-45

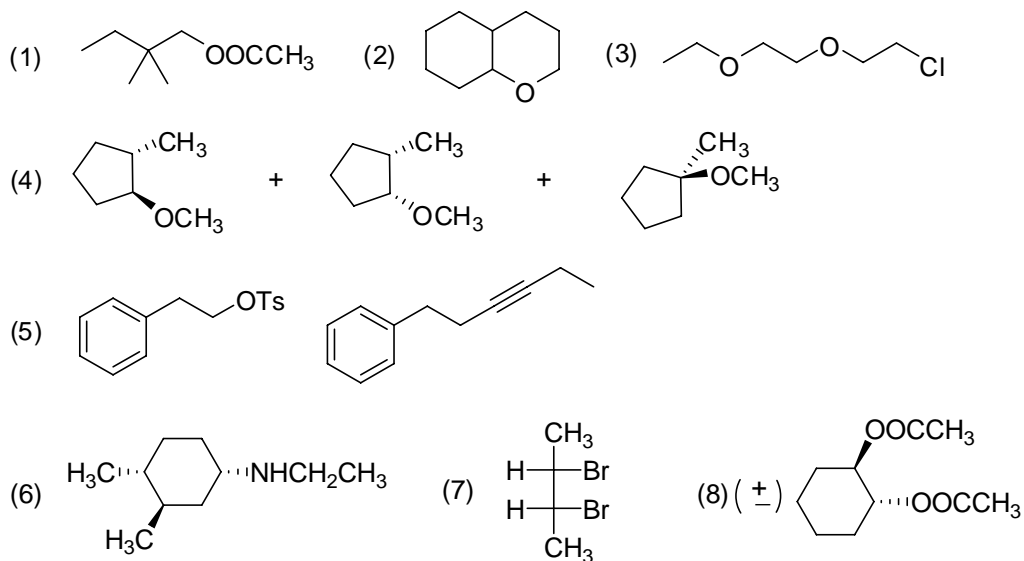
(1) 后者快 (氧的吸电子效应令亚甲基碳更缺电子, 容易接受亲核试剂的进攻);

(2) 前者快 ( $S_N1$ , 溶剂极性越大越有利);

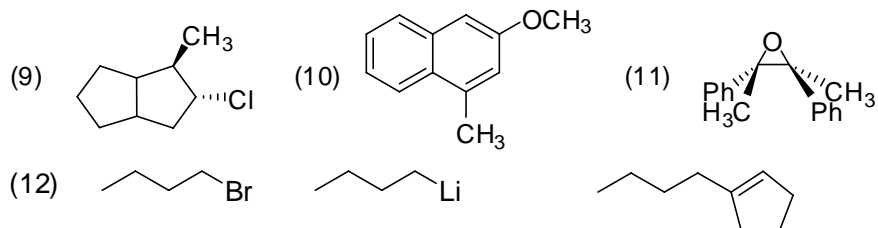
(3) 前者快 (非质子型极性溶剂有利于  $S_N2$ );

(4) 前者快 (位阻较小)。

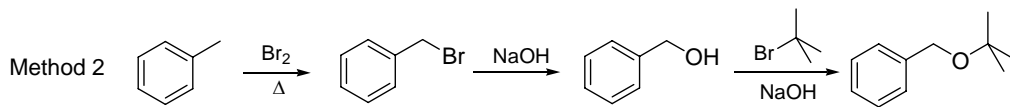
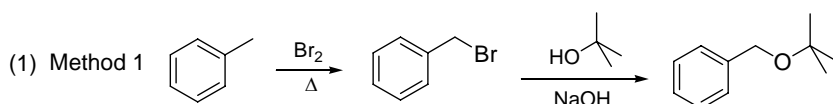
#### 习题 8-46



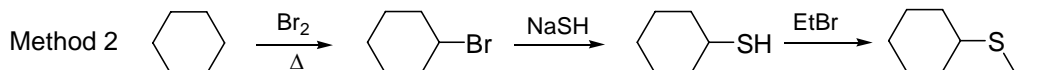
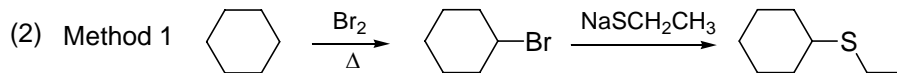
(7) 和 (8) 应考虑邻基参与。(10) 的反应是常见的形成甲基醚方法, 应用广泛。



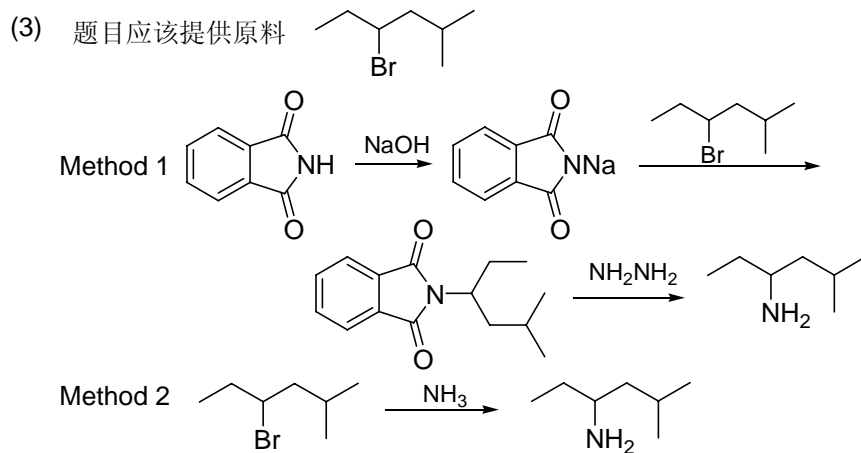
#### 习题 8-47



方法 1 比较好，一来合成路线较简短，二来在亲核取代反应中没有消去反应的发生。

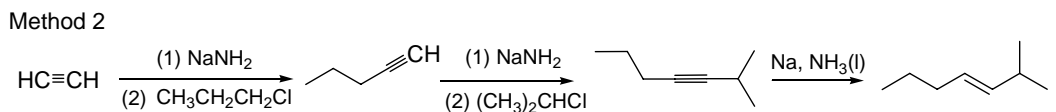
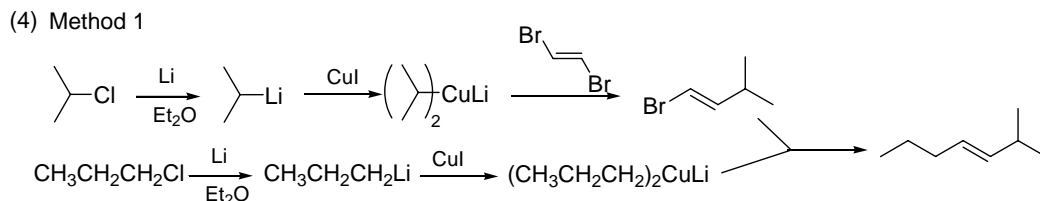


方法 1 比较好，因为合成路线较简短，并且避免了形成硫醇的反应中反应程度的控制问题。



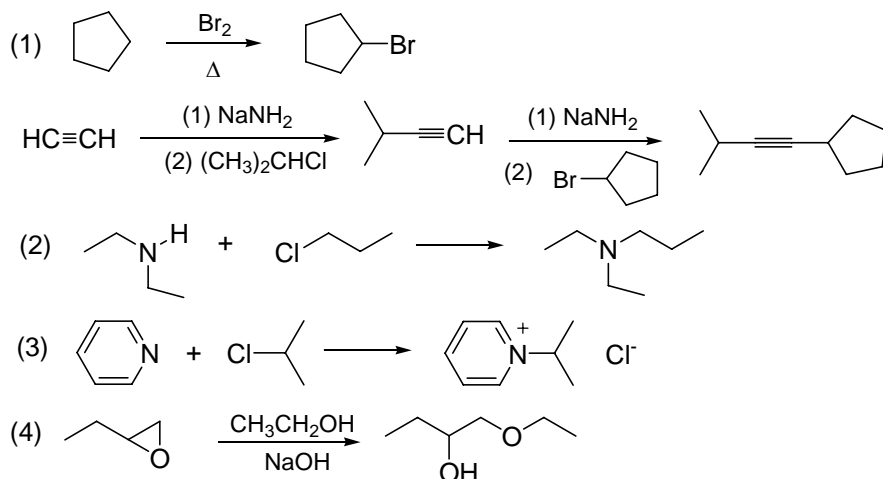
方法 1 比较好，主要是因为方法 2 直接氨解的反应难以控制反应程度。

思考：第（3）小题所需卤代烃的合成路线可以在学习了更多的有机反应后思考并提出。

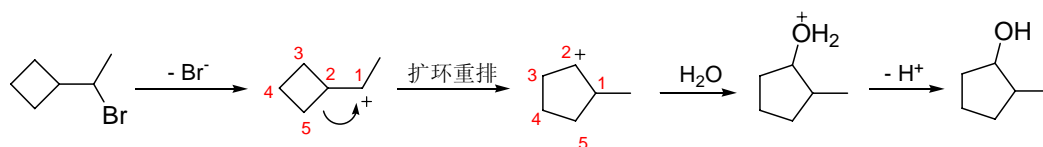


方法 2 比较好，因为可以专一性地获得所需构型的双键。利用炔在  $\text{Na-NH}_3(\text{liq.})$  试剂作用下还原成反式烯烃的方法详见第十一章。

### 习题 8-48



## 习题 8-49



## 习题 8-50

THF 是环醚，乙醚是开链醚，相比而言，环醚中的氧原子上的孤对电子处于一个没有烷基阻碍的位置，容易给出电子，与金属试剂的金属结合。

## 习题 8-51

特别说明：当卤素处于桥头碳上时，由于环刚性，其难以形成  $S_N1$  反应中  $sp^2$  的碳正离子或  $S_N2$  反应中的  $sp^2$  的过渡态，因此无论在  $S_N1$  反应或  $S_N2$  反应，其活性都是最低的。

