(一) 教材练习题

7.1 1.

$$CH_3$$
(CH_2) $_3$ C H_2 Br CH_3 C H_2 C H_2 C H_3 CH_3 C H_2 C H_3

- 2. (1) 反-1,4-二氯环己烷
- (2) (2S,3R)-1,2,3-三氯丁烷
- (3) R-2-氯-2-溴丁烷
- (4) 1-甲基-2-氯环戊烷
- 7.2 1. 因氯代环己烷分子极性高于环己烷,故氯代环己烷的沸点高。
 - 2. 含有三个氯原子。

7.3

- (1) CH₃CH₂CH₂OH (2) CH₃CH₂OCH₃
- (5) CH₃CH₂CH₂NH₃Br (CH₃CH₂CH₂)₂NH₂Br (CH₃CH₂CH₂)₃NHBr
- (6) $(CH_3CH_2)_2C = CHCH_3$ (7) $CH_3CH_2CH_2MgBr$
 - CH₃CH₂CH₃
- 7.4 溴代新戊烷是伯卤代烷, 若发生 S_N2 反应, 由于体积大的叔丁基的影响, 难以发生 构型翻转, 故按 S_N1 机理反应 (详见教材)。

7.5

- 1. CH₃CH₂CH₂CHCN
- 2. 对于 S_N1 反应, 卤代新戊烷是一个伯卤代烷, 不易形成碳正离子; 而由于中心碳原 子连接体积大的叔丁基使之构型翻转形成 S_N2 的过渡态也同样不容易,所以卤代新戊烷的亲 核取代反应速度很慢。
 - 7.6 1. $HO^{-} > RO^{-} > HS^{-}$ 2. $Cl^{-} > Br^{-} > l^{-}$
 - 7.7 1. $CN^{-} > Cl^{-} > Br^{-} > l^{-}$ 2. $RO^{-} > HO^{-} > HS^{-}$

$$CH_3 CH_3$$

$$C=C$$

$$CH_2CH_3$$

 $7.9 \quad (1) > (2) > (3)$

(二) 教材习题

1.

- . $(1) \quad \text{CF}_2\text{Cl}_2 \qquad \qquad (2) \quad \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Ph} \qquad \qquad (3) \quad \text{H} \frac{\text{CH}_3}{-\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3}$
- (4) $(CH_3)_3CCH_2C1$ (5) CH_3CH_2MgBr
- 2. (1) 5-甲基-3-氯甲基-2-溴辛烷 (2) 5-丁基-5-氯壬烷
 - (3) (2S,3S)-2,3-二氯丁烷 (4) (2R,3S)-2-氯-3-溴戊烷

(4)
$$(CH_3)_3C$$

(5) $H \xrightarrow{CH_3} OCH_3$
 CH_2CH_3

(6) $CH_2=CHCH_2CN$

- (7) $CH_3CH_2CH_2NH_2 \cdot HBr$ $(CH_3CH_2CH_2)_2NH \cdot HBr$ $(CH_3CH_2CH_2)_3N \cdot HBr$
- (8) $CH_3C = CHCHCH_3$ (9) $(CH_3)_2CCH_2CH_3$ $(CH_3)_2C = CHCH_3$ CN OCH_2CH_3

$$(10) \quad \begin{array}{c} CH_3 & CH_3 & CH_3 & H \\ C=C & C=C & CH_3 \\ H & D & H & CH_3 \end{array} \quad (11) \quad CH_3CH_2MgBr \quad CH_3CH_2CH=CH_2$$

(12)
$$CH_3CHCH_3$$
 CH_3CHCH_3 CH_3CHCH_3 (13) CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_4 CH_5 CH_5 CH_7 CH_8 CH_8

- 4. (1) 第二个快, S_N2 机理, RI>RCl;
 - (2) 第一个快, $S_{N}2$ 机理, β 碳上有支链空阻大;

- (3) 第一个快, S_N2 机理, 烯丙基卤>>烷基卤;
- (4) 第一个快, S_N2 机理, 亲核能力 SH> OH;
- (5) 第二个快, S_N2 机理, 非质子型溶剂有利于反应;
- (6) 第一个快, S_N1 机理, 叔卤烷>仲卤烷。
- 5. (1) 反应不能进行,因为 CN⁻是较强的碱,不易离去;
 - (2) 可以反应,因为 IT亲核能力大于 CIT;
 - (3) 反应不能进行, 叔卤烃在强碱(NH2) 中主要发生消除反应;
 - (4) 反应不能进行,因为F⁻亲核能力比 [弱。

6.

- (1) $CH_3(CH_2)_2CH_2OH$ (2) $CH_2=CHCH_2CH_3$ (3) $CH_3(CH_2)_2CH_2MgBr$

- (4) $CH_3(CH_2)_2CH_2I$ (5) $CH_3(CH_2)_2CH_2NH_2$ (6) $CH_3(CH_2)_2CH_2CN$
- (7) $CH_3(CH_2)_3C \equiv CCH_3$ (8) $CH_3(CH_2)_2CH_2ONO_2$

- 7. 略
- 8. S_N1 : (2), (4), (5), (7); S_N2 : (1), (3), (6), (8).

9.

- CH₂=CHCH₂CHCH₃ (5) $CH_3\dot{C} = CCH_2CH_3$ ĊН3

10.

$$CH_{3} CCH_{2}CH_{3}$$

$$CH_{3}CCH_{2}CH_{3}$$

$$CH_{3} CCH_{2}CH_{3}$$

(1)
$$HC \equiv CH \xrightarrow{Na} NaC \equiv CNa \xrightarrow{2 C_2H_5Br} CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3$$

(2)
$$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{CH_3OH/\Delta} CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CHCH_3 \xrightarrow{Br}$$

$$\begin{array}{c} \xrightarrow{\text{NaCN}} & \text{CH}_3\text{CHCN} & \xrightarrow{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} & \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$$

12.

A
$$CH_2$$
= $CHCHCH_3$ B CH_2 = $CHCHCH_3$ C CH_3CH = $CHCH_2OH$ Br OH

$$(1) \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ BrCH_2CCH_3 \\ Br \end{array} \qquad (2) \quad \begin{array}{c} CHCH_3 \\ \downarrow \\ Br \end{array}$$