



高考中卤代烃试题的题型分析

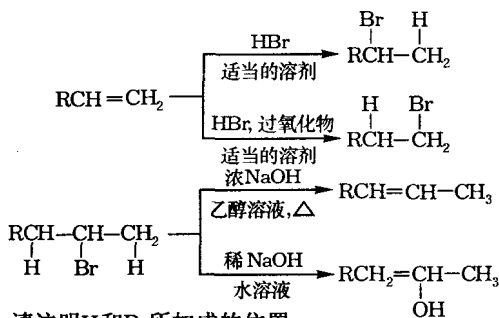
江苏省阜宁中学 周卉华 陈尚国 (224400)

卤代烃是一类重要的烃的衍生物,它是联系烃和烃的衍生物之间的桥梁,根据现行教学大纲规定,要求学生掌握卤代烃的性质,同时卤代烃这一知识点又是新教材中有而旧教材中没有的内容,2004 年高考内容调整中明确指出,要加以注意。本文就针对卤代烃这一知识点在前几年高考试题中考查的试题类型加以分析及复习对策作简单说明。

一、卤代烃中卤原子移位

例 1 在有机反应中,反应物相同而条件不同,可得到不同的主产物。下式中 R 代表烃基,副产品均已略去。

请写出实现下列转变的逐步反应的化学方程式,特别注意要写明反应条件。

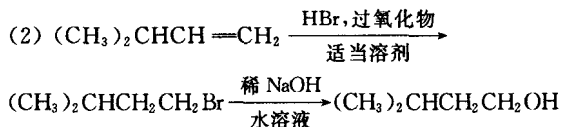
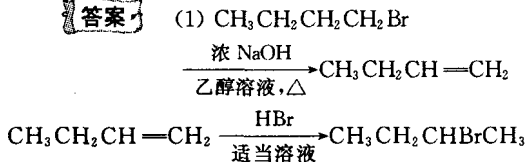


请注明 H 和 Br 所加成的位置。

(1) 由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 分两步转变为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$ 。

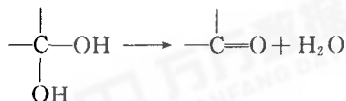
(2) 由 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH=CH}_2$ 分两步转变为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

答案

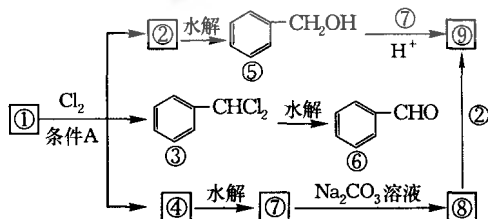


二、同一个碳原子上有个卤原子的水解

例 2 通常情况下,多个羟基连在同一个碳原子上的分子结构是不稳定的,容易自动失水,生成碳氧双键的结构:



下面是 9 个化合物的转变关系:



(1) 化合物①是_____,它跟氯气发生反应的条件 A 是_____。

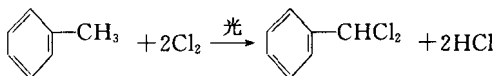
(2) 化合物⑤跟⑦可在酸的催化下去水生成化合物⑨,⑨的结构简式是_____,名称是_____。

(3) 化合物⑨是重要的定香剂,香料工业上常用化合物②和⑧直接合成它。此反应的化学方程式是_____。

解析

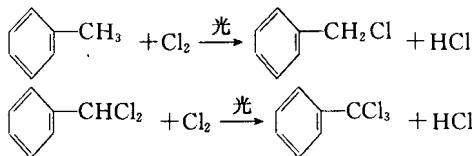
由题给信息和转化关系,先分析①

→③应是:

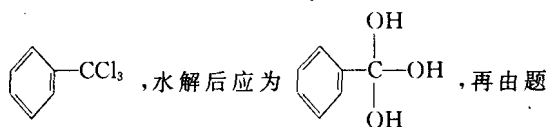


(1) 问可解,同时可推知 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$ 与 Cl_2 反应

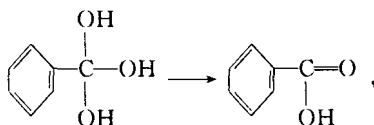
是连锁反应,同时应有:



再分析⑤可得②,应是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{Cl}$, 则④应是



给信息脱水



即⑦为苯甲酸,⑧为 , ⑨为苯甲酸苯甲酯,则(2)、(3)问可解。

答案 (1) 甲苯或 ; 光照。

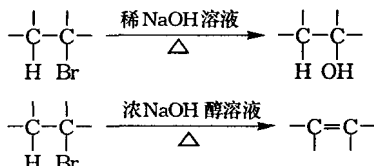
(2) ;

苯甲酸苯甲酯(或苯甲酸苄酯)。

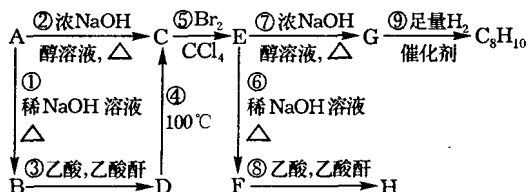
(3)  + 
 $\longrightarrow$  + NaCl

三、多元卤代烃消去形成炔烃

例3 提示:通常,溴代烃既可以水解生成醇,也可以消去溴化氢生成不饱和烃。如:



请观察下列化合物 A~H 的转换反应的关系图(图中副产物均未写出),并填写空白:



(1) 写出图中化合物 C、G、H 的结构简式:

C _____, G _____, H _____。

(2) 属于取代反应的有(填数字代号,错答要扣分)_____。

解析 本题的关键在于题给信息的灵活运用,由题意知:E 应为二元卤代烃,则 G 中应含 $-C \equiv C-$,所以 F 为二元醇。

答案 (1) $C_6H_5-CH=CH_2$;

$C_6H_5-C \equiv CH$;

$\begin{array}{c} OCOCH_3 \\ | \\ C_6H_5-CH-CH_2-OCOCH_3 \end{array}$

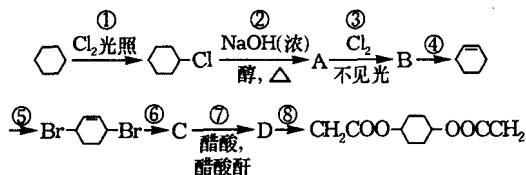
(2) ①、③、⑥、⑧。

四、多元卤代烃消去形成二烯烃

例4 从环己烷可制备 1,4-环乙醇的二醋酸酯,下列是有关的 8 步反应(其中所有产物都已略去):

其中有 3 步属于取代反应,2 步属于消去反应,3 步属

于加成反应。

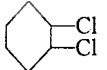


反应①、_____和_____属于取代反应。

化合物的结构简式是 B _____, C _____。

反应④所用试剂和条件是_____。

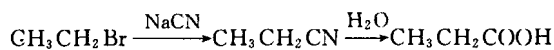
解析 此题条件较充分,一般由前后的物质结构简式和反应条件即可推出结果,如无把握再参考 8 步反应类型。

答案 ⑥; ⑦; ;

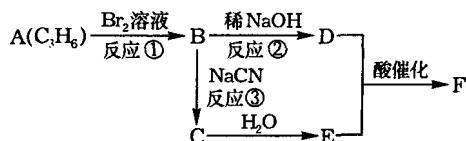
HO-环己基-OH; 浓 NaOH、醇、加热。

五、碳链的增长

例5 (2000·广东卷)已知溴乙烷跟氰化钠反应后再水解可以得到丙酸:



产物分子比原化合物分子多了一个碳原子,增长了碳链。请根据以下框图回答问题。



F 分子中含有 8 个原子组成的环状结构。

(1) 反应①、②、③中,属于取代反应的是_____ (填反应代号)。

(2) 写出结构简式:E _____, F _____。

解析 由 A 的分子组成及 A 能与溴发生加成反应,可知 A 为 $CH_3CH=CH_2$,与溴反应生成加成产物 B, B 为 $CH_3CHBrCH_2Br$ 。结合题给信息, B

与 NaCN 发生取代反应生成 $\begin{array}{c} CH_3CN-CH_2 \\ | \quad | \\ CN \quad CN \end{array}$, 该物

质水解生成 E, E 为 $\begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH_3-CH-CH_2-COOH \end{array}$ 。又

知 B 水解生成 D, D 为 $\begin{array}{c} OH \quad OH \\ | \quad | \\ CH_3-CH-CH_2 \end{array}$ 。E 和 D

发生酯化反应生成 F。

答案 (1) ②、③。

(2) $\begin{array}{c} CH_3CHCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$ $\begin{array}{c} CH_3CHCOOCH_2CH_3 \\ | \\ CH_2COOCH_3 \end{array}$

