

第九章、卤代烃

University of Science and Technology of China

一、分类和命名

R-X

1. 分类：按所连烃基不同分类

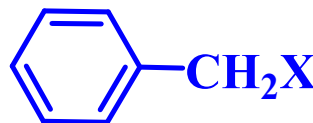
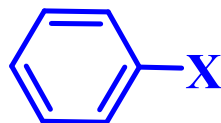
饱和卤代烃： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$



不饱和：
 $\text{RHC}=\text{CH}-\text{X}$ 乙烯式
 $\text{RHC}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ 烯丙式
 $\text{RHC}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 独立式

活性差别很大

卤代芳烃：



按所连的
C原子
不同分类

一级卤代烃

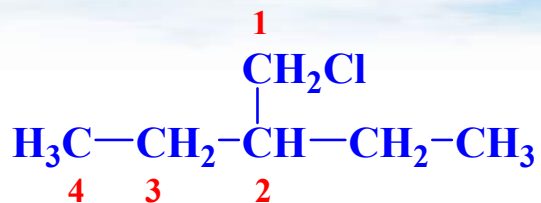


二级

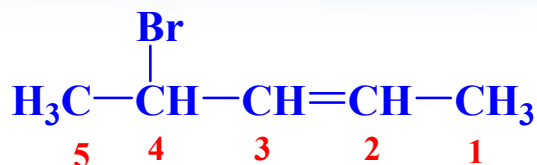


三级





2-乙基-1-氯丁烷



4-溴-2-戊烯

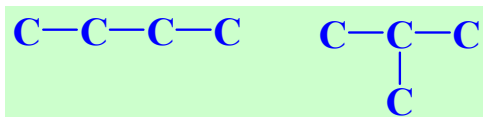
优先使双键的位次最小

(国际：基团的列出顺序按英文字母的顺序)

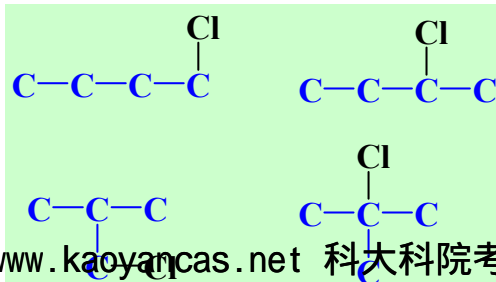
3. 异构现象：

异构体数目比相应的烷烃多：
既有碳架不同，又有卤原子位置的不同。

例：丁烷：



氯代丁烷：



二. 卤代烃的物理性质

形态： R-Br (1C) R-Cl (1-2C) R-F (1-3C) 气体
其他一般为液体，高级卤代烃为固体

b.p. : RI > RBr > RCl > RF

比重： RF、RCl < 1; RBr、RI、Ar-X > 1
卤原子增加，d增大

可极化性： RI > RBr > RCl > RF

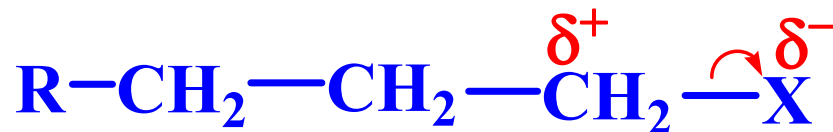
溶解性： 不溶于水（虽有极性，但不与水形成H-键）
易溶于有机溶剂。

光谱性质： IR:

$\nu_{\text{C-F}}$	1000-1350 cm^{-1}	(S)
$\nu_{\text{C-Cl}}$	700-750 cm^{-1}	(m)
$\nu_{\text{C-Br}}$	485-610 cm^{-1}	(m)
$\nu_{\text{C-I}}$	485-610 cm^{-1}	(m)

NMR:

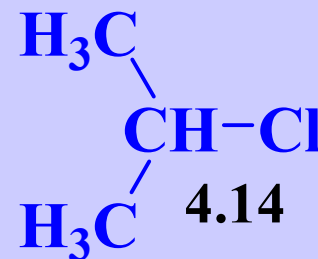
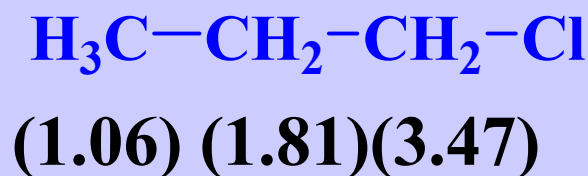
1.24-1.55



1.03-1.08

2.16-4.4

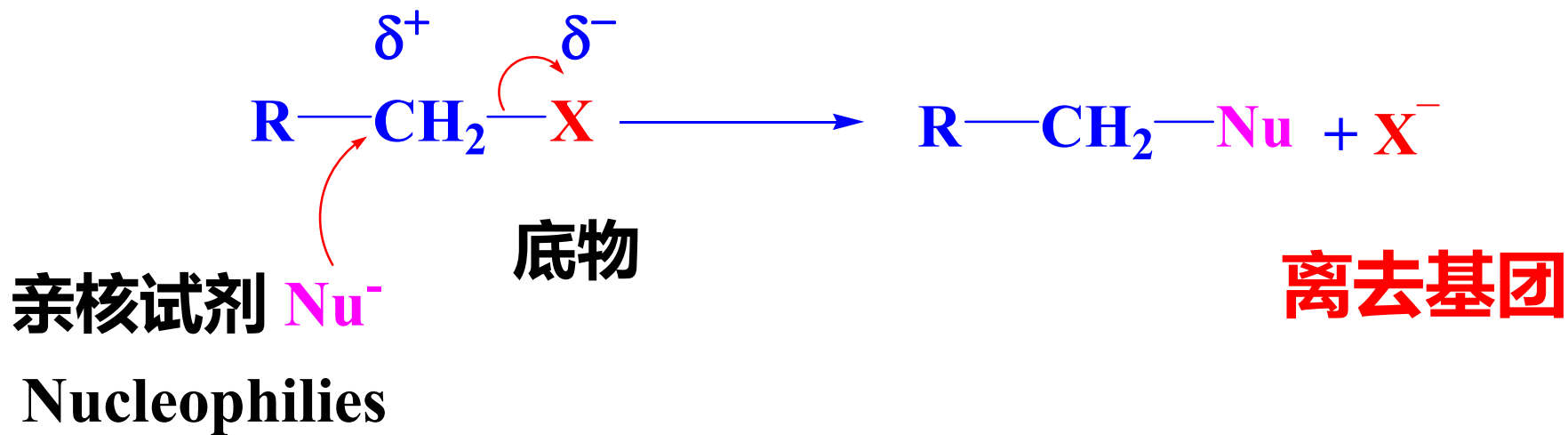
例:



1.55

三、卤代烃的化学性质：

(一) 亲核取代反应

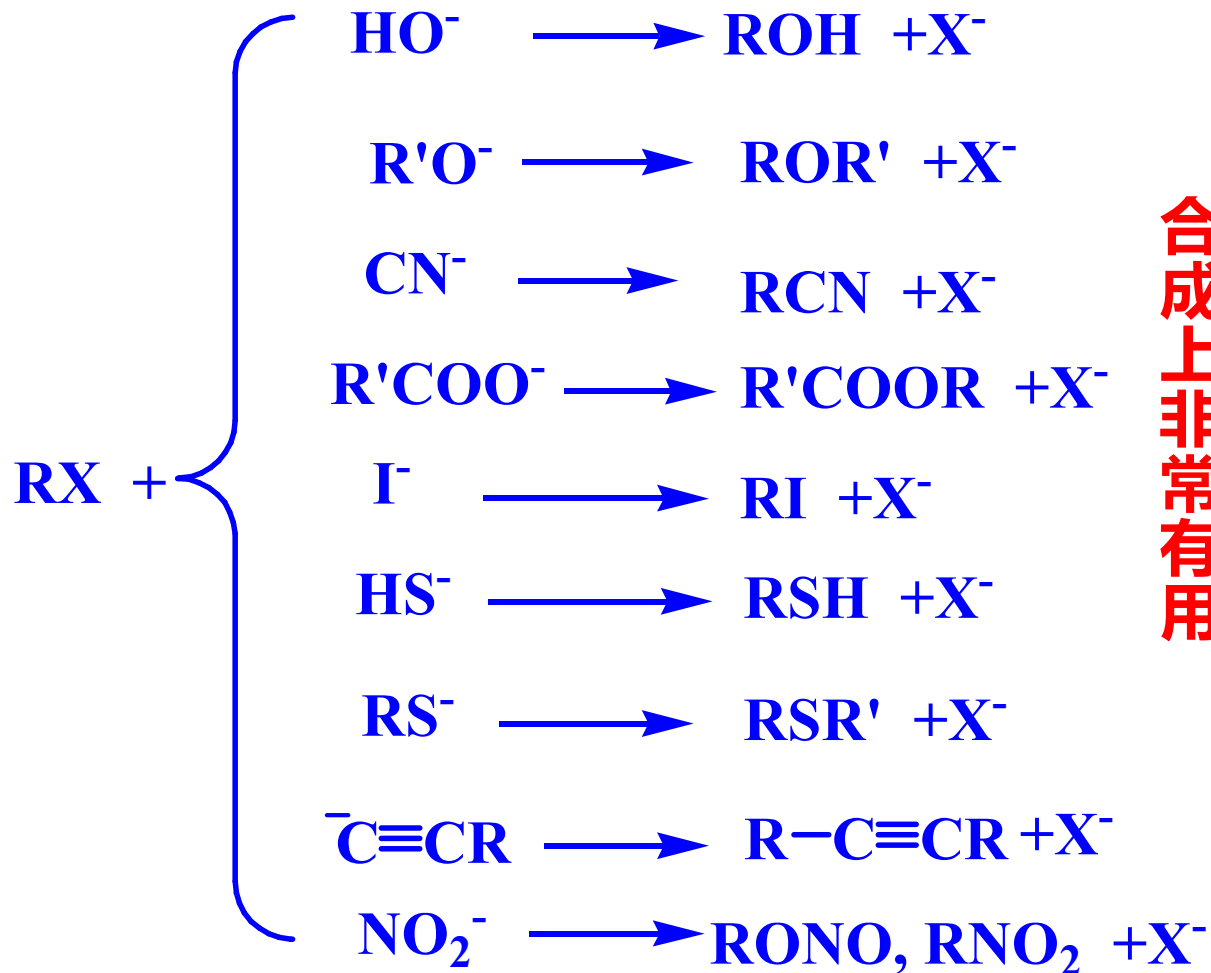


反应是由带负电荷（或孤对电子）的试剂进攻带正电荷的C原子引起的——亲核取代（ S_{N} ）

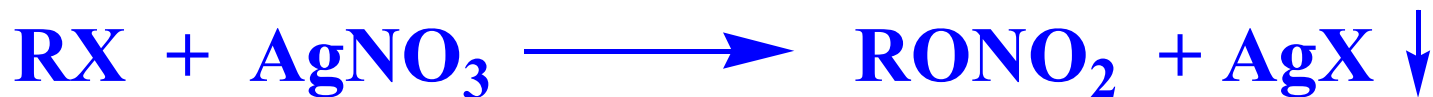
Substitution Nucleophilic

常见的亲核取代反应：

底物 + 亲核试剂
(1)中性 负离子

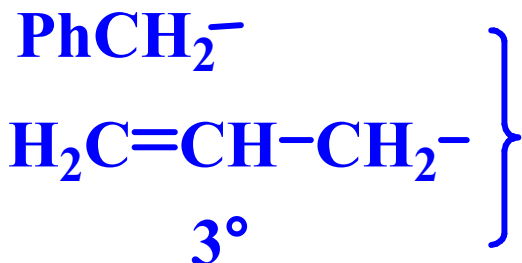


不同类RX的鉴别：



R

反应现象



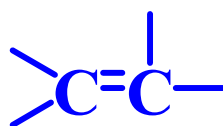
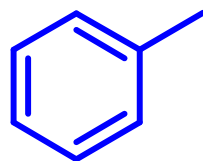
立即产生沉淀

2°

加热，产生沉淀

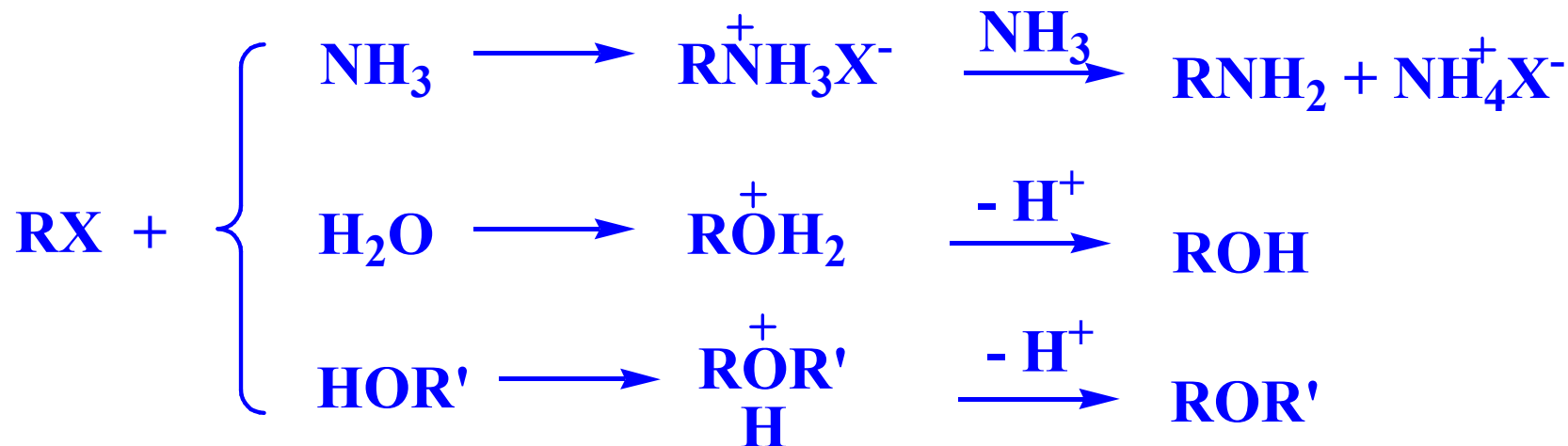
1°

加热，等一段时间才产生沉淀

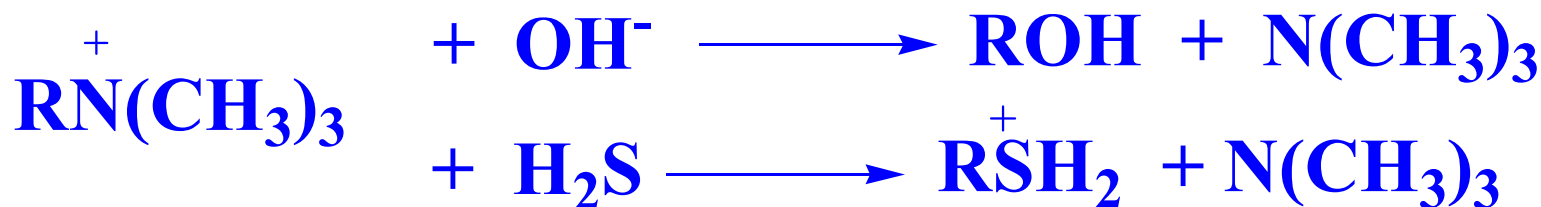


长时间加热，
也不产生沉淀

(2) 中性分子 中性分子

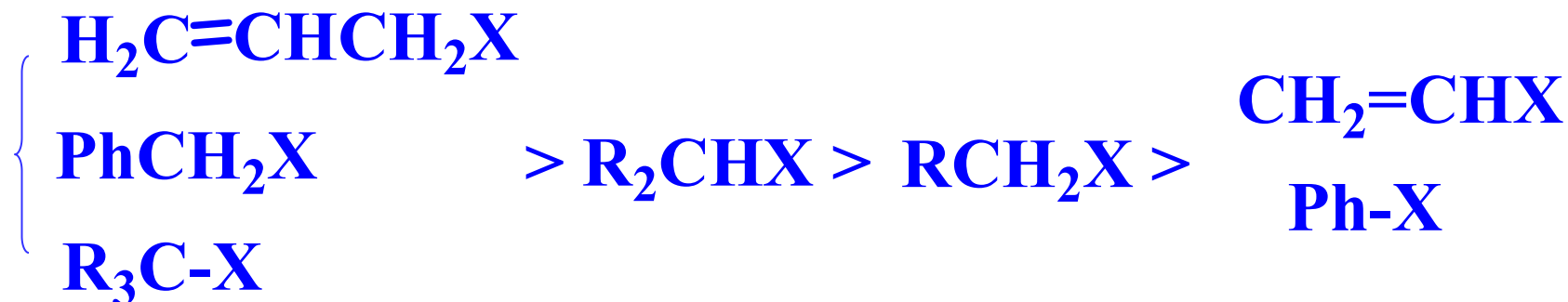


(3). 底物为正离子:

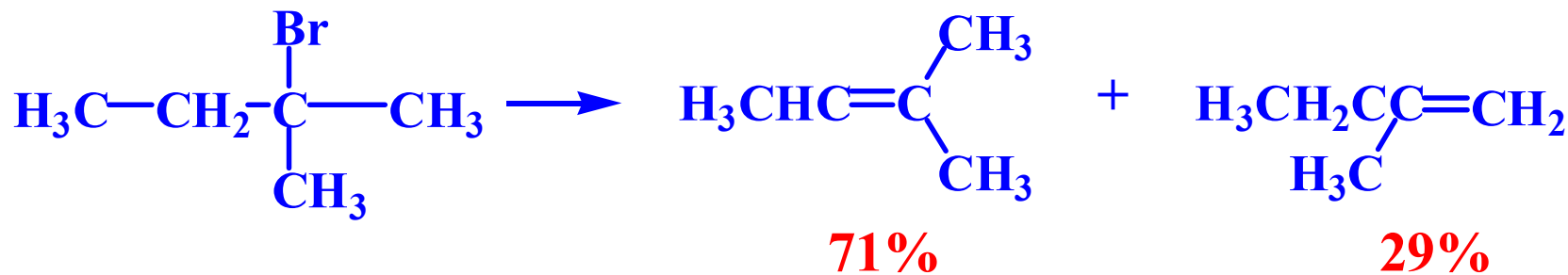
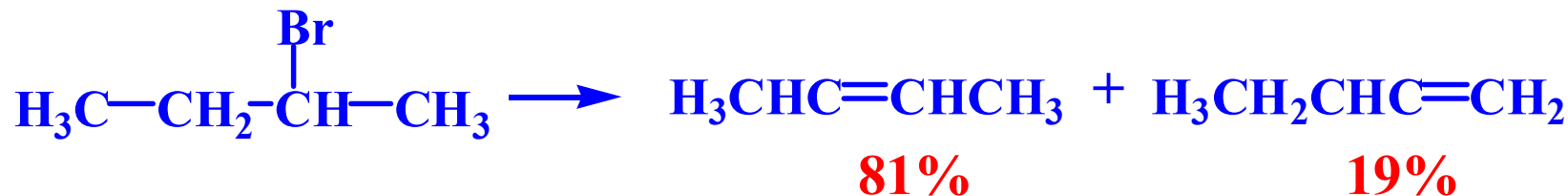
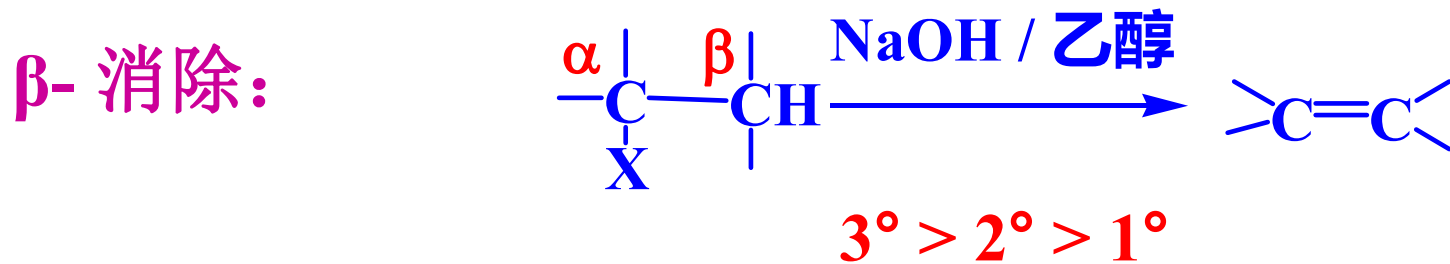


卤代烃的亲核取代生成多类重要产物，
最有用的有机反应之一。

反应活性： $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI} > \text{RF}$

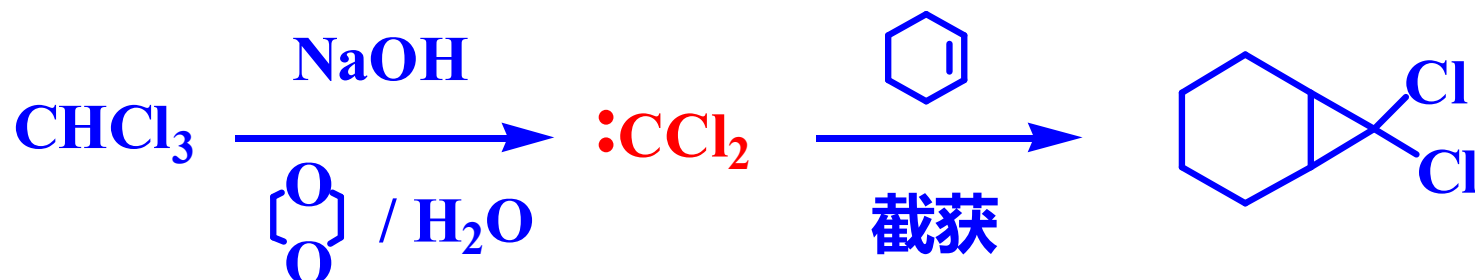


(二)、消除反应:

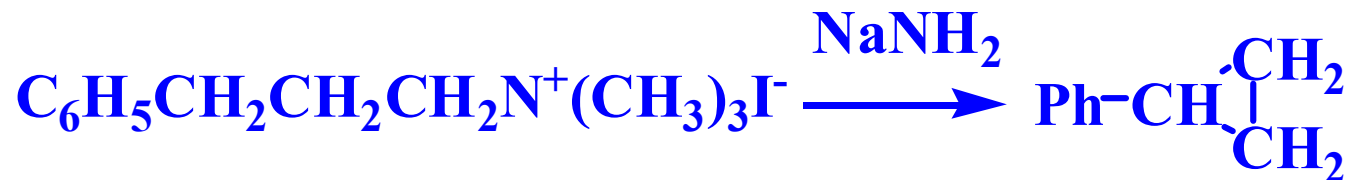


主要生成双键上烷基取代较多的烯——扎依采夫规则

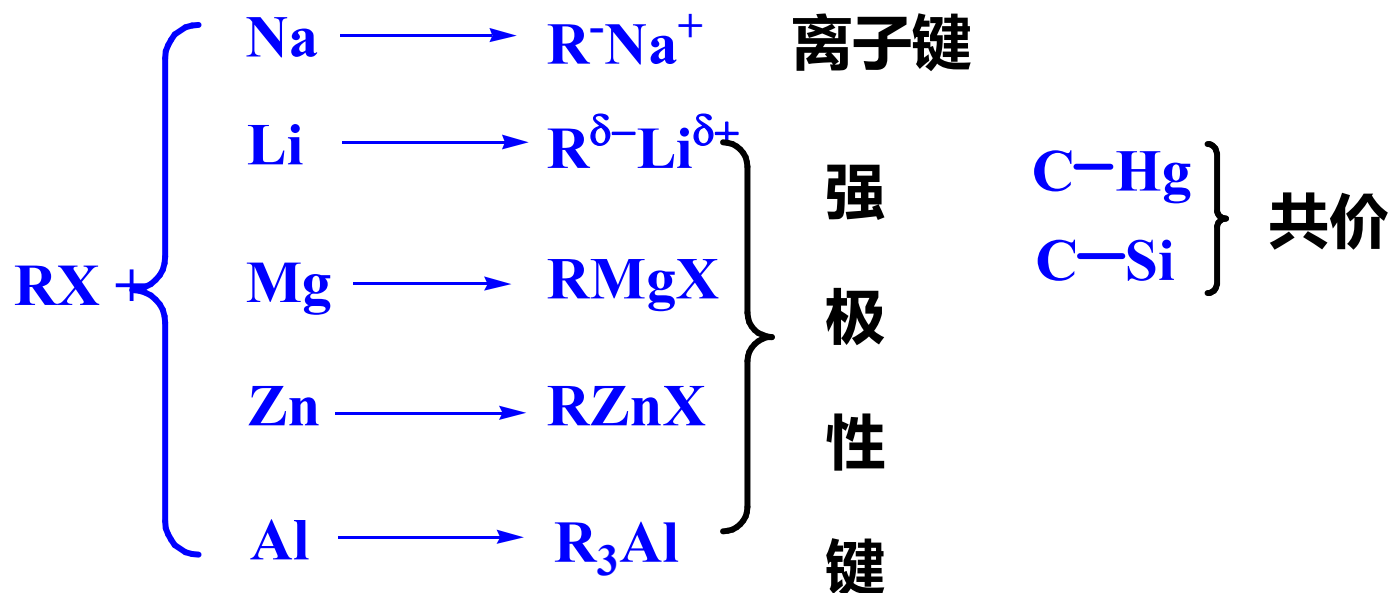
α -消除:



$\gamma(\delta)$ -消除



(三)、与金属的反应：



1. 与镁的反应



1) 反应活性: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI} > \text{RF}$

1°R 产率较好, 2° 、 3° 可有消除、偶联发生

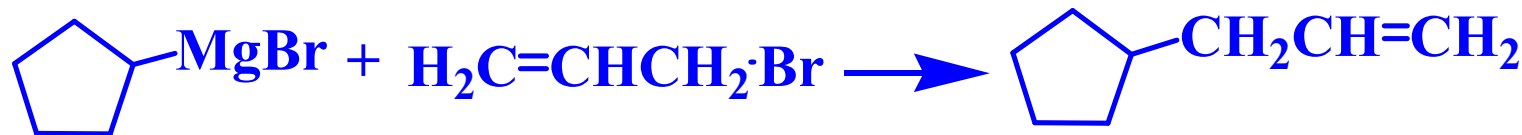
PhCH_2X , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ 等太活泼, 易发生偶联

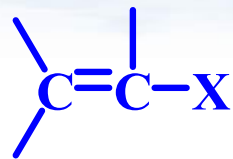
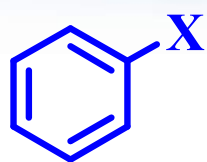
例如



为避免偶联发生, 宜在低温, 稀醚液中进行

应用: 合成端稀

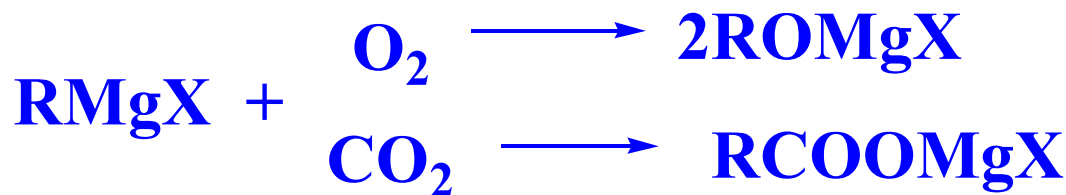
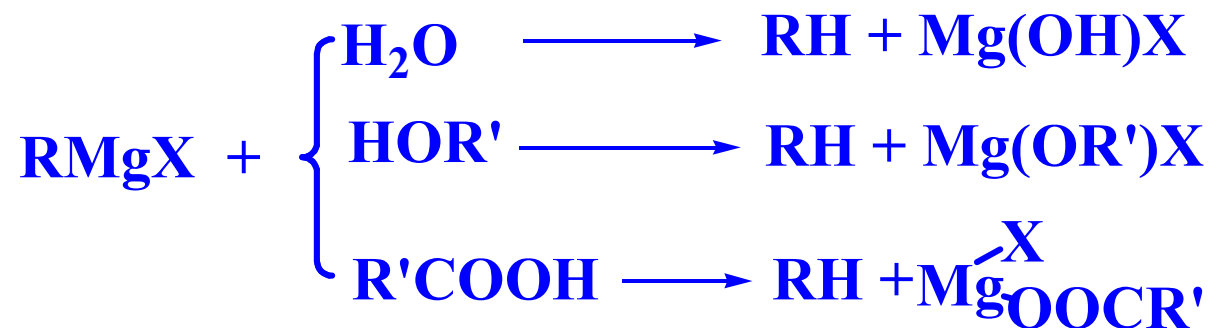




与Mg反应活性低，常用溴化物或碘化物
高沸点溶剂（ , $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ）

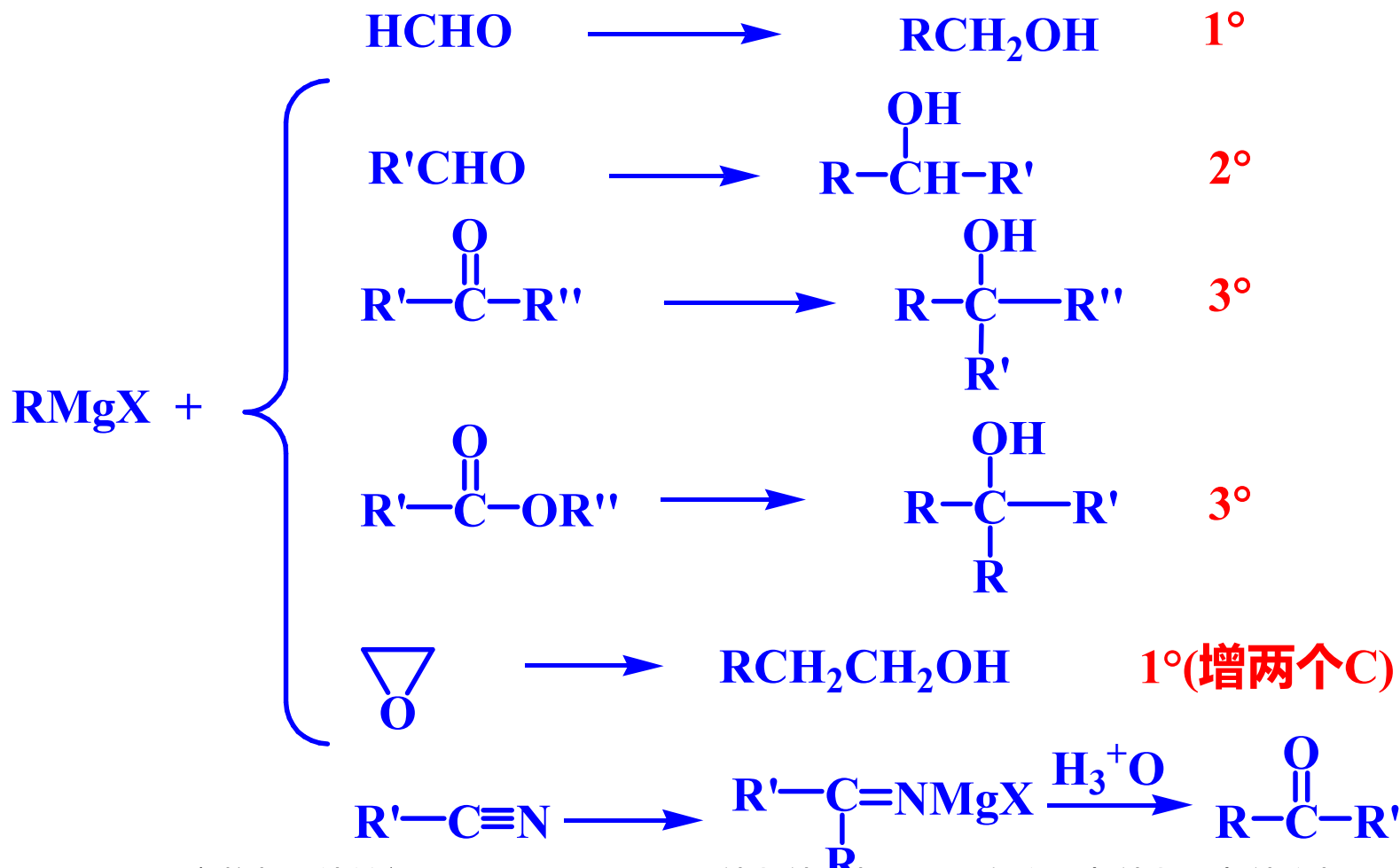
(2). 反应条件，注意事项：

干燥、隔绝空气，无活性氢化物



(3). 格氏试剂的用途

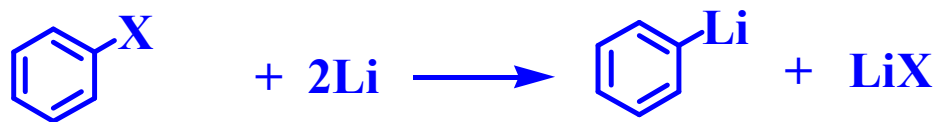
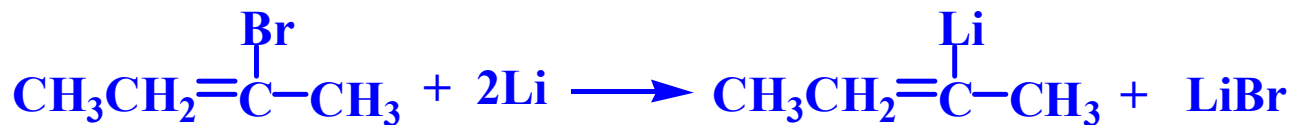
用于制 1°、2°、3° 醇及酮等。



➤用于制还原电位低于Mg的金属化合物



2. 卤代烃与Li的反应

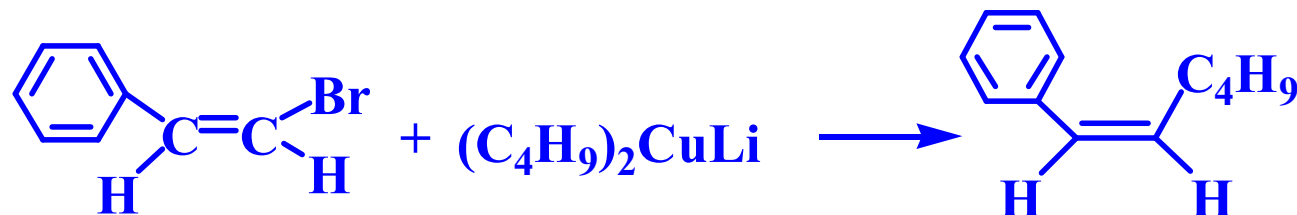
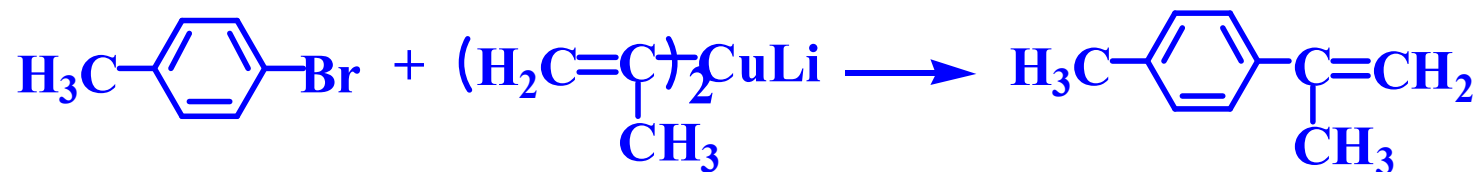


一般用 RCl 、 RBr 。（ RI 易发生偶联）

(2).二烷基铜锂的制备和应用.



例:

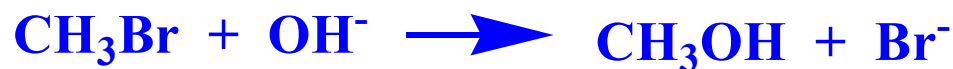


1. R可为烷、烯、炔或苄基（最好为1°）；
2. 反应物中含C=O、COOH、COOR、CONH₂等不受影响；
3. 连于双键上的卤代烃与烷基铜锂反应，烷基取代卤原子的位置，且保持原来的几何构型。

四、亲核取代反应的历程及影响因素

(一).两种反应历程 S_N1 和 S_N2

1.双分子亲核取代反应(S_N2)

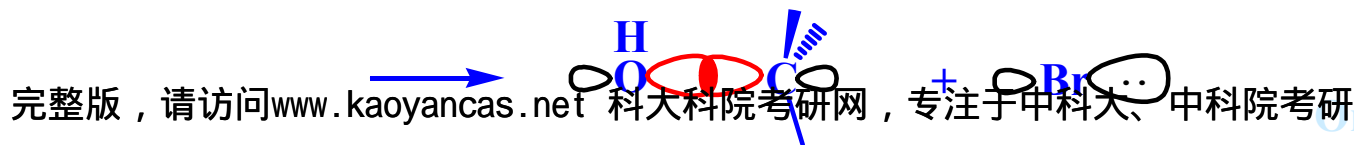
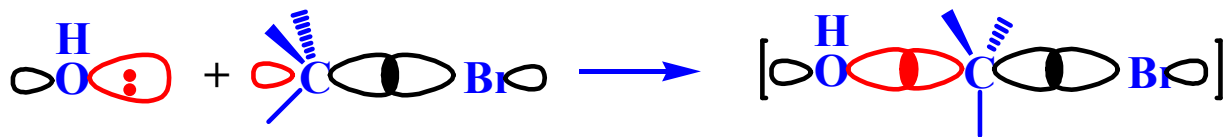
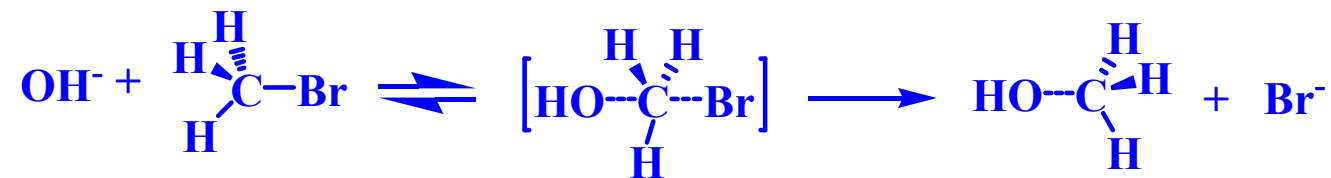


$v = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$, 动力学上表现为二级反应

速控步骤：双分子参与。级数与分子数

不一定总相同（如溶剂解：双分子，一级反应）

历程：



反应进程的能量变化曲线如下：

p₂₄₇ 图9.2

特点：亲核试剂从离去基团的背面进攻，产物构型翻转；
一步完成，过渡态：中心C为五价，拥挤，能量高。

2. 单分子亲核取代反应 (S_N1)



$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$ —动力学一级反应，与 $[\text{OH}^-]$ 无关。

分步反应历程：



a 是速控步骤，只涉及 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$ 一种组分 ($\text{S}_{\text{N}}1$)
反应进程的能量变化曲线：P₂₄₈图9.3

特点：分步进行，第一步断裂C-Br键生成C⁺中间体
需能量较多， $E_1 > E_2$

(二).亲核取代的立体化学

1. S_N2和S_N1的立体化学

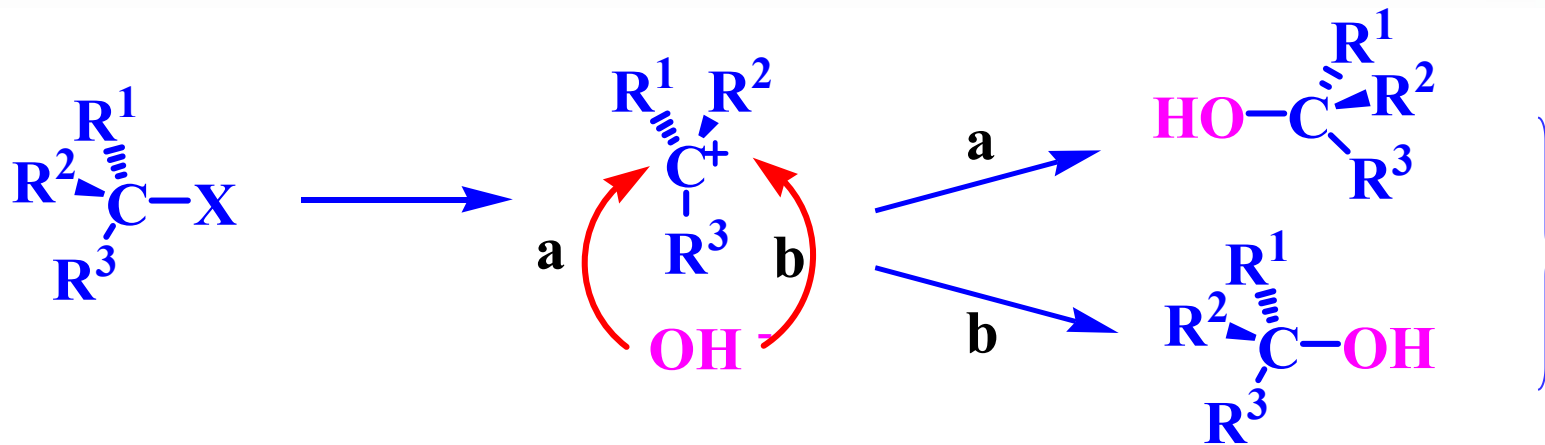
S_N2-背面进攻，构型翻转

证明：

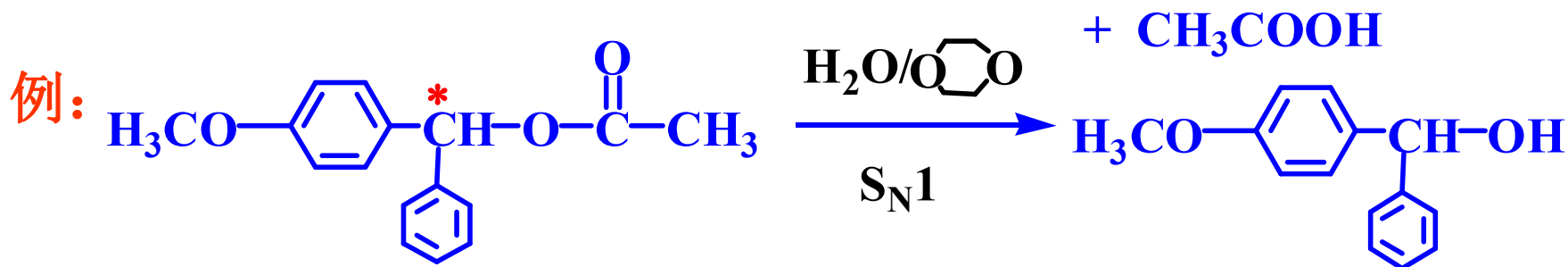


消旋化速度是交换速度的两倍。

S_N1 : 外消旋化:

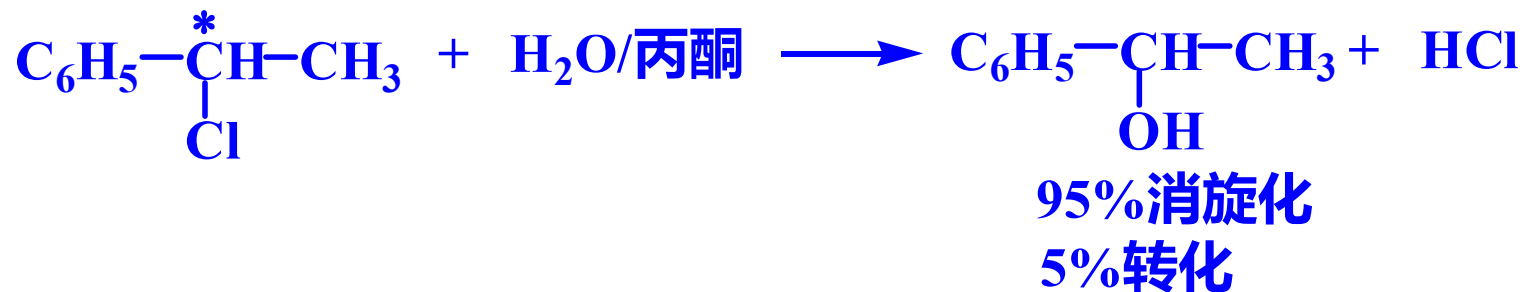


第一步生成平面形碳正离子， OH^- 从平面的两边进攻的机会均等。



大多亲核取代反应：既非完全构型转化，
也非完全外销旋化。

例：



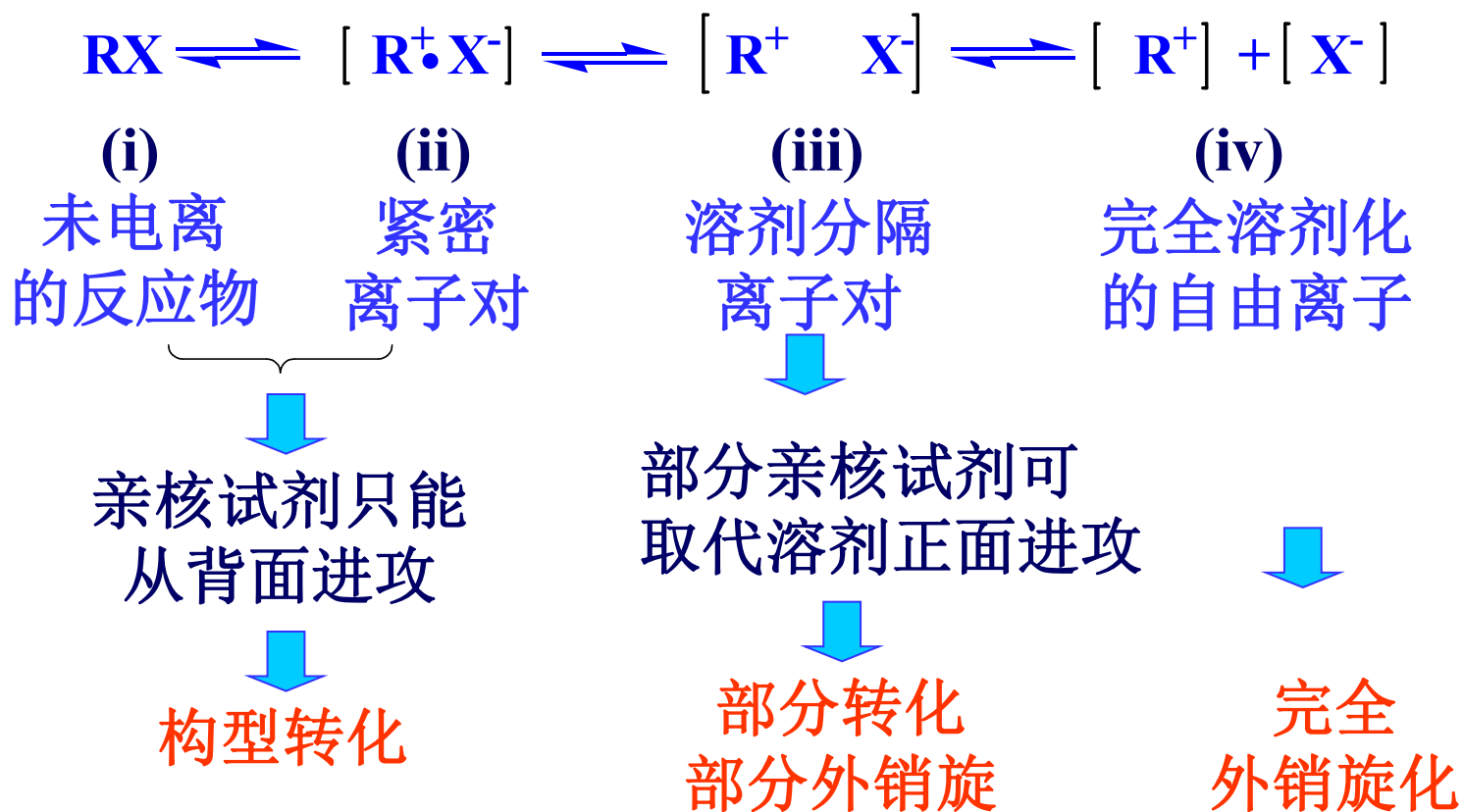
部分按 $\text{S}_{\text{N}}1$
部分按 $\text{S}_{\text{N}}2$

历程进行



统一用离子对历程解释

2.亲核取代的离子对历程：

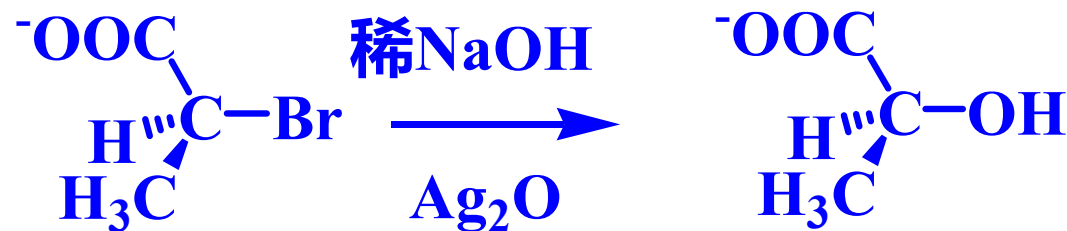


亲核试剂可在电离的任何阶段进攻反应物
取决于：反应物结构、试剂的亲核性、溶剂性质

C⁺不稳定：试剂亲核性强—在(i)、(ii)阶段反应

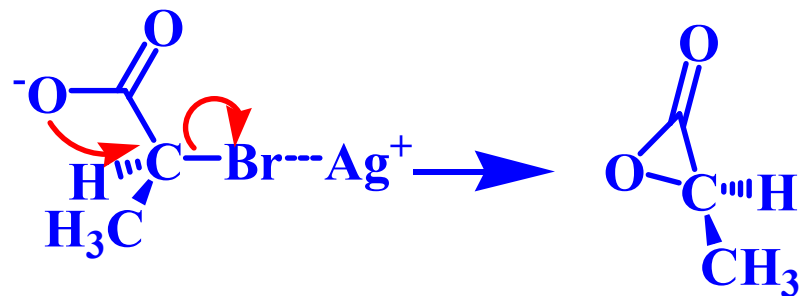
C⁺稳定：溶剂离解能力强—在(iii)、(iv)阶段反应

3. 邻基参与

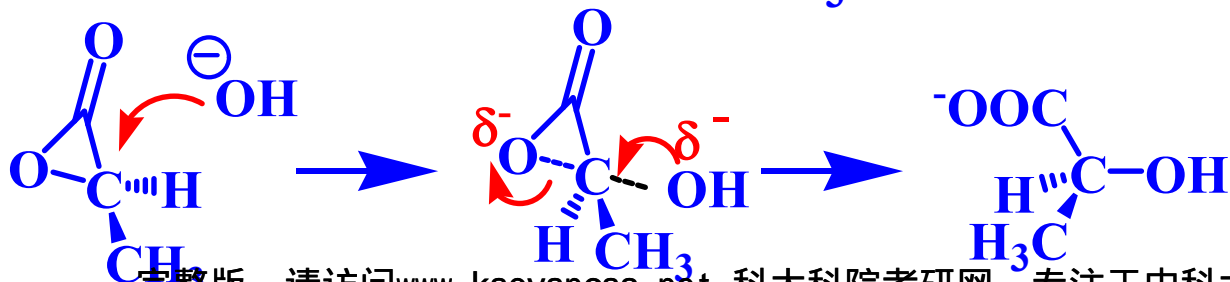


构型保持，用上述历程无法解释

邻基参与

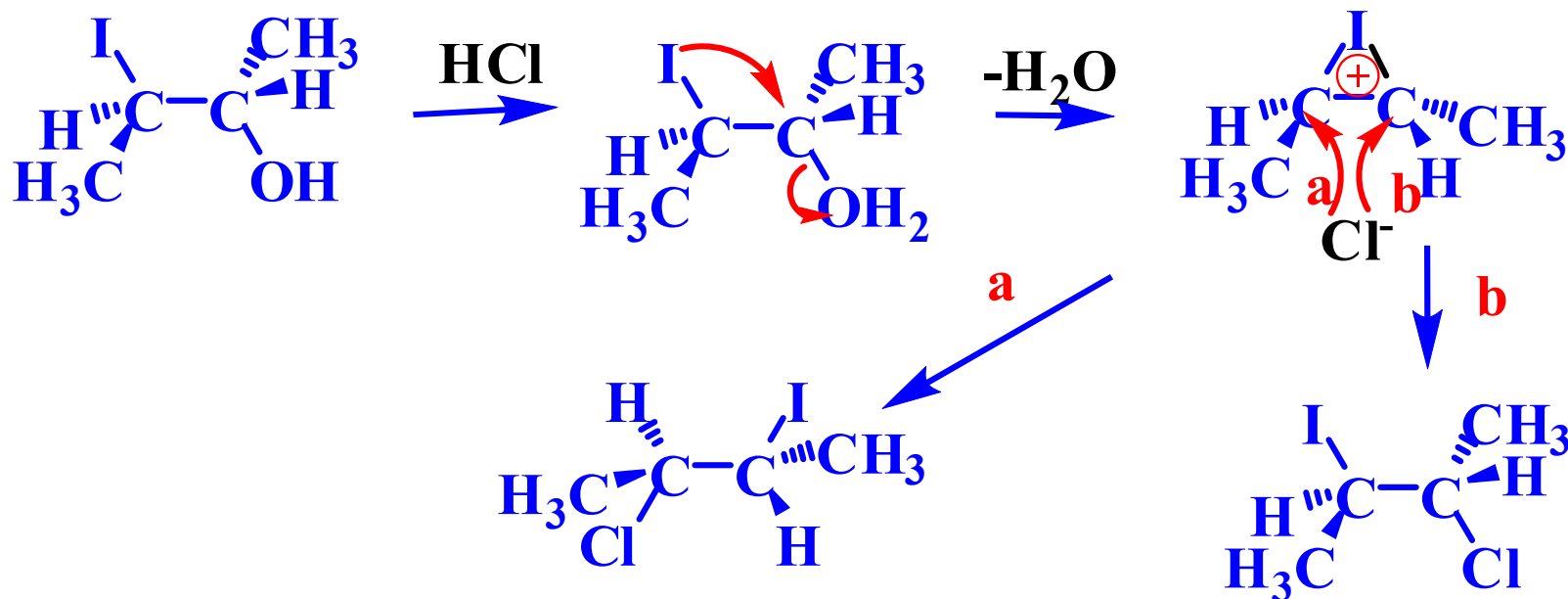
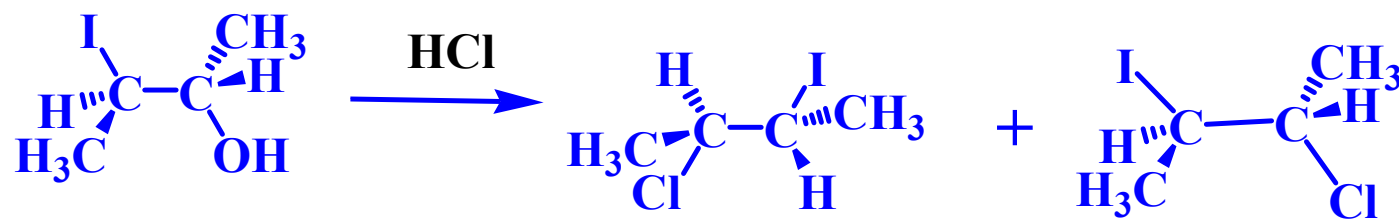


构型翻转



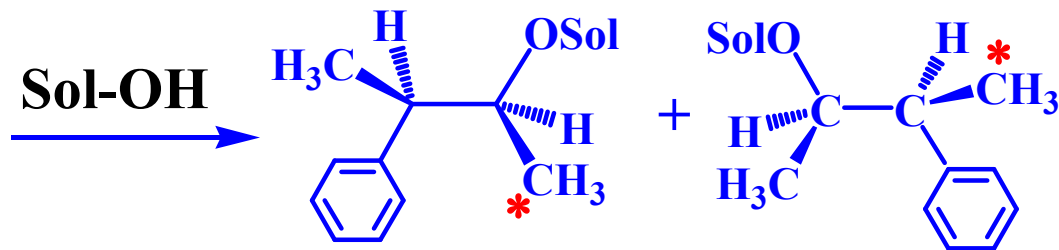
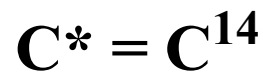
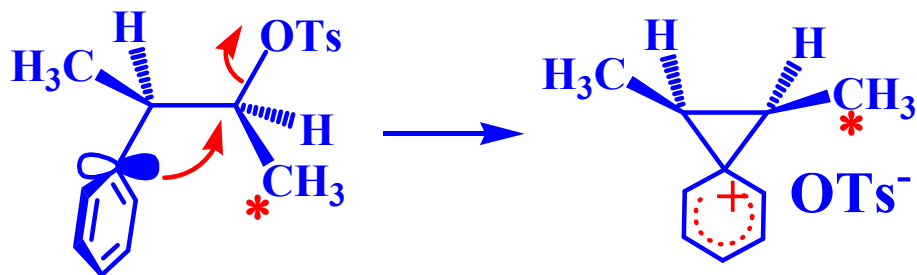
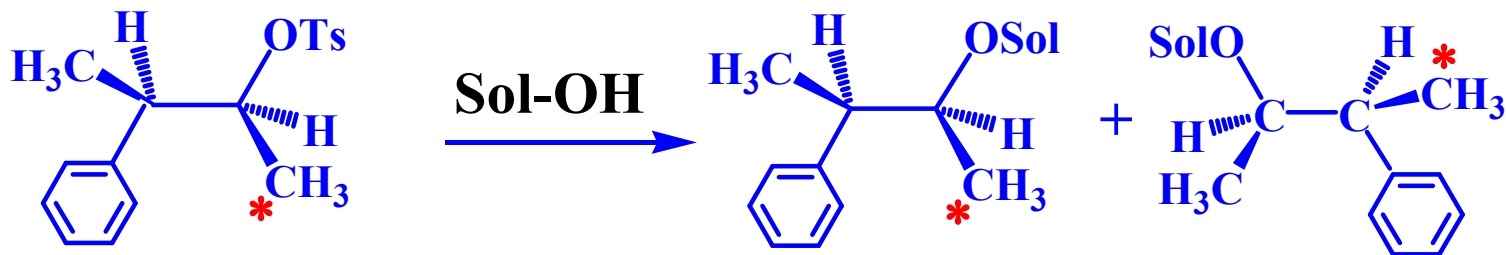
再次翻转

卤素参与



赤式3-碘-2-氯丁烷

苯基参与



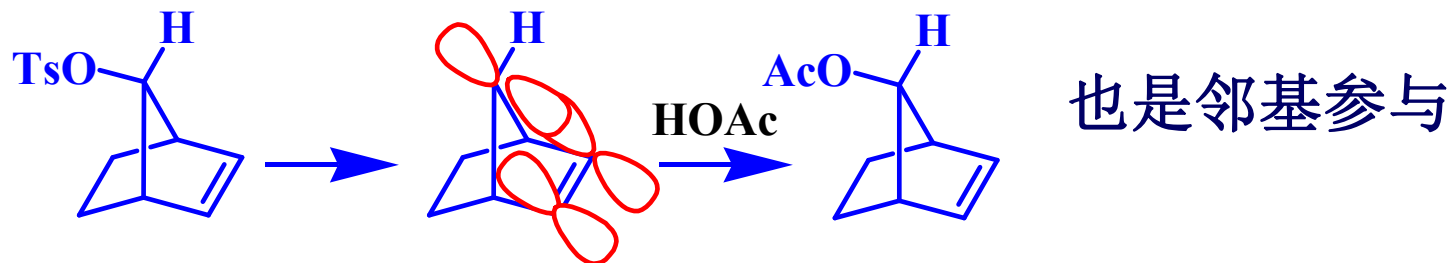
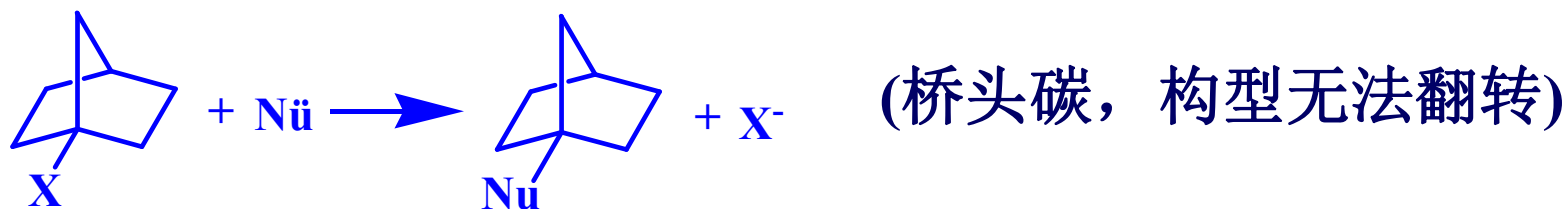
(+)-苏式

可能的参与基团：

RSO_2 , $\text{R}'\text{O}$, OH , $\text{NH}_2(\text{NR}_2)$, X , $-\text{C}=\text{C}-$ 等

参与基团处于合适反应位置，碰撞几率大 加速反应--邻基协助

其他构型保持的取代：



(三).影响亲核取代的因素:

1.烷基结构的影响

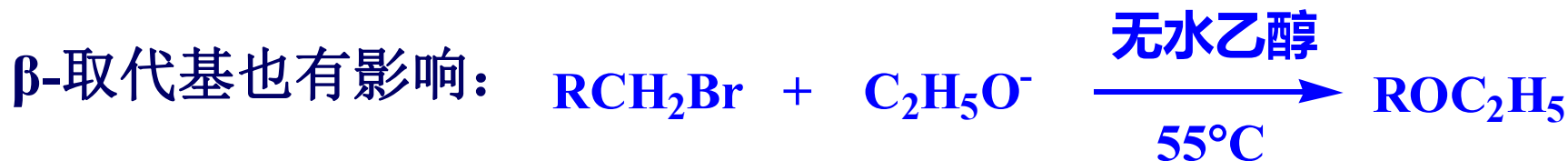
1).对S_N2的影响

空间因素: S_N2的过渡态:  中心C原子同时连5个价键,空间拥挤突出。

取代基多, 过度态位能高, ΔE大, 反应慢



R:	CH ₃	CH ₃ CH ₂	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₃ C
相对速度:	150	1	0.01	0.001

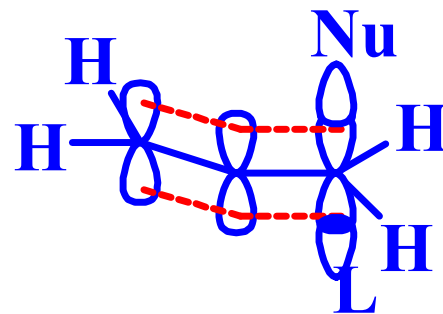


R:	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₃ C
相对速度:	100	28	3	0.0002

电子因素：
 α -C上烷基取代多，R推电子，分散中心
C原子的正电荷---不利于Nu的进攻



p- π 共轭，稳定过渡态，
 $\Delta E_{\text{活化}}$ 低 \rightarrow 快



对 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应主要考虑空间因素

总起来：苄基 $>$ 烯丙基 $>$ CH_3 $>$ 1° $>$ 2° $>$ 3°

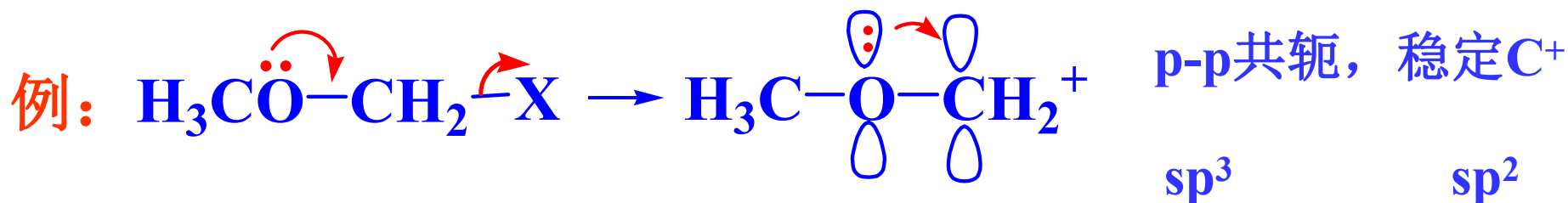
(2). 烷基对S_N1反应的影响



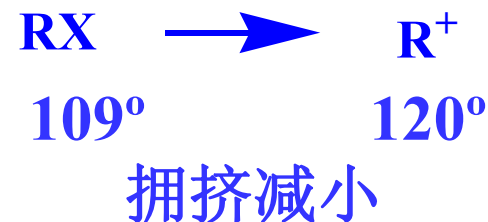
凡是能稳定C⁺的因素，也稳定生成它的过渡态。

$\Delta E \downarrow$ --- 反应快 (S_N1 主要考虑电子效应)

α -C上有+C效应的基团—S_N1加快



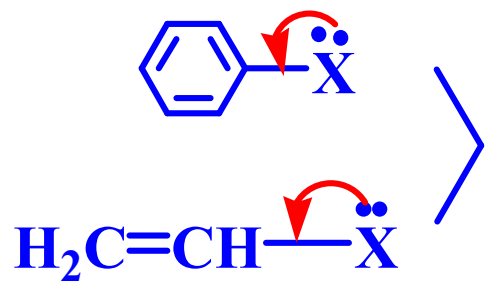
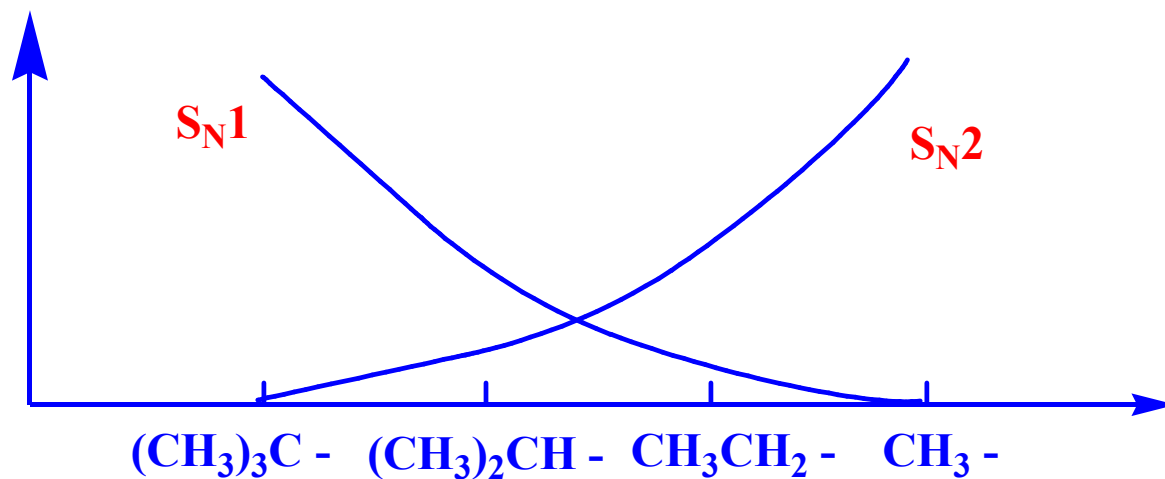
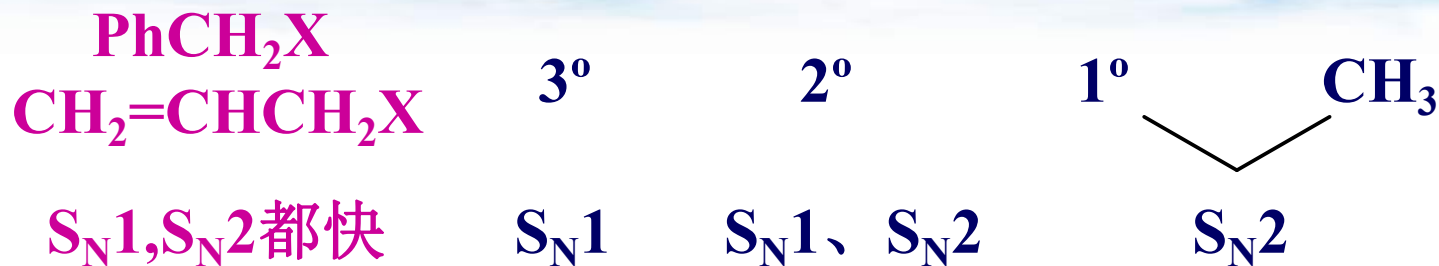
空间效应也有影响：



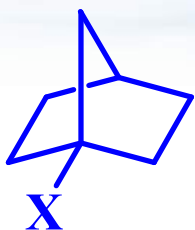
3°最拥挤，解除拥挤的要求最强—易形成C⁺
CH₃相反，解除拥挤的要求最小—难形成C⁺

(S_N1)总：苄基 > 烯丙基 / 3° > 2° > 1° > CH₃

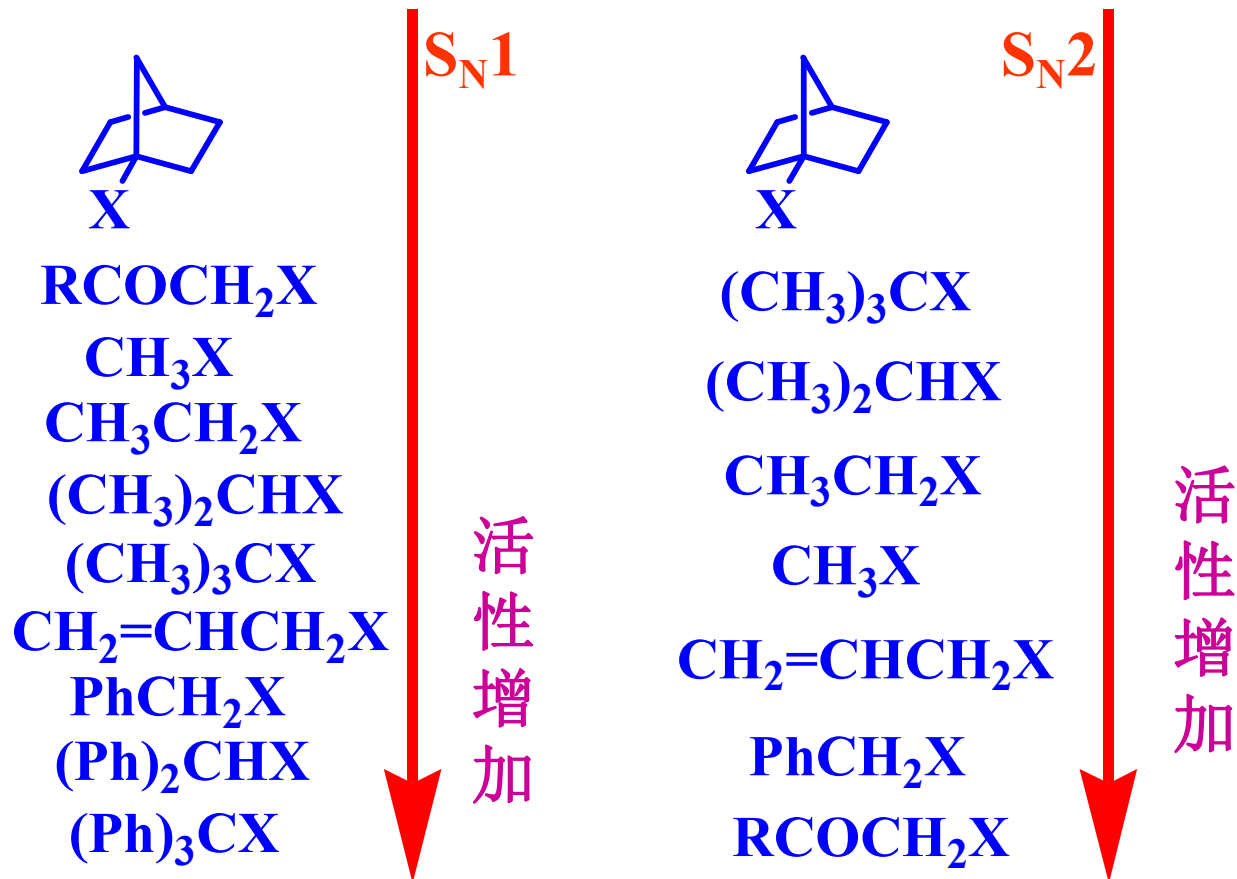
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



p - π 共轭，加强了C-X键，
难断裂，— $\text{S}_{\text{N}}1$ ， $\text{S}_{\text{N}}2$ 都难。



空间障碍，背面进攻不可能， S_N2 难；
环的刚性固定作用，难于生成平面型的 C^+ — S_N1 也难



主要考虑电子效应
其次是空间效应

主要考虑空间效应
其次是电子效应

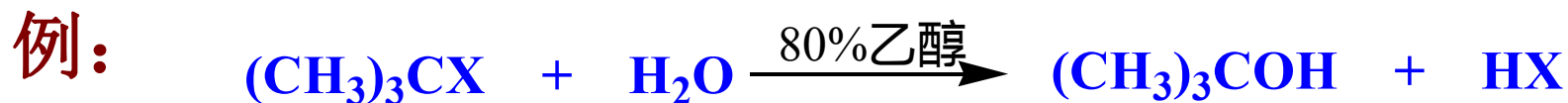
2. 离去基团的影响

S_N1 速控步骤都涉及到C-L键断裂，L易离去对二者都有利
 S_N2

对 S_N1 影响 > 对 S_N2 的影响（有Nu背面进攻的帮助）

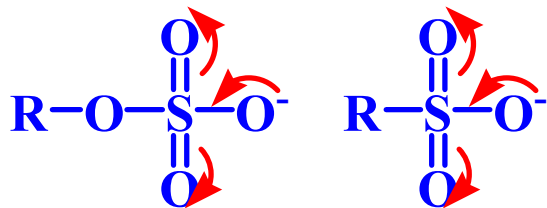
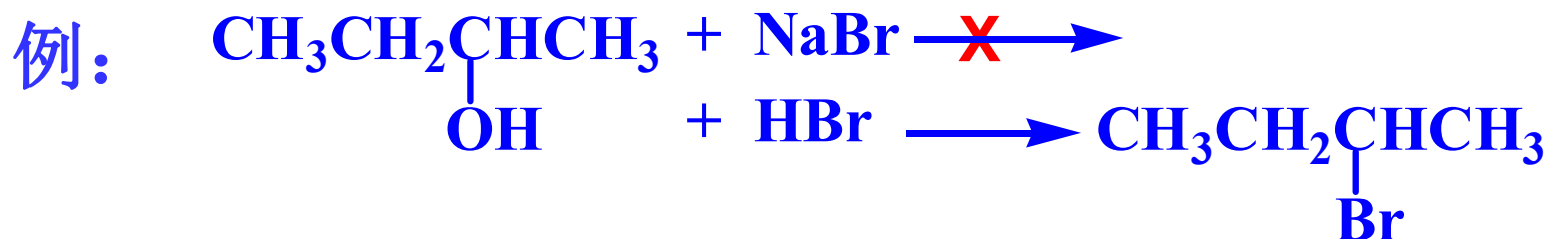
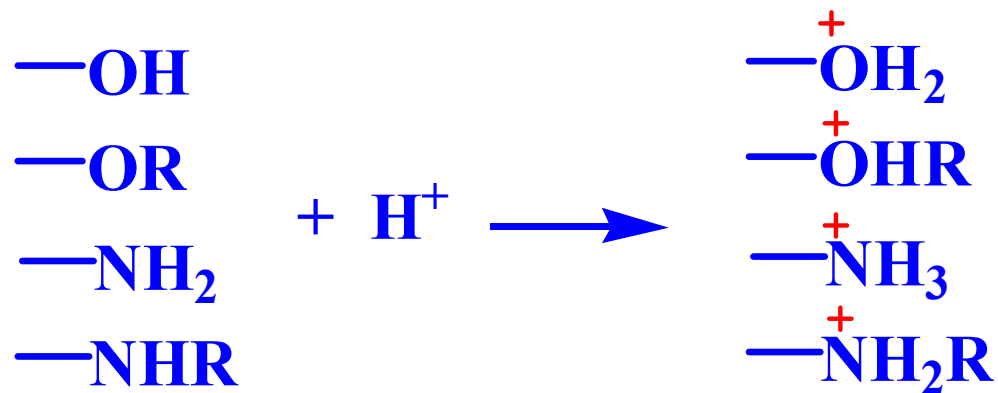
✓HX（除X=F）都是强酸，X-弱碱—稳定，易离去。

离去难易：I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻



X:	F	Cl	Br	I	OTs
相对速度:	10 ⁻⁵	1	39	99	10 ⁵

✓ OH^- , OR^- , NH_2^- , NHR^- 都是强碱，不易离去；
变成共轭酸 \rightarrow 易离去，故在酸性条件下反应



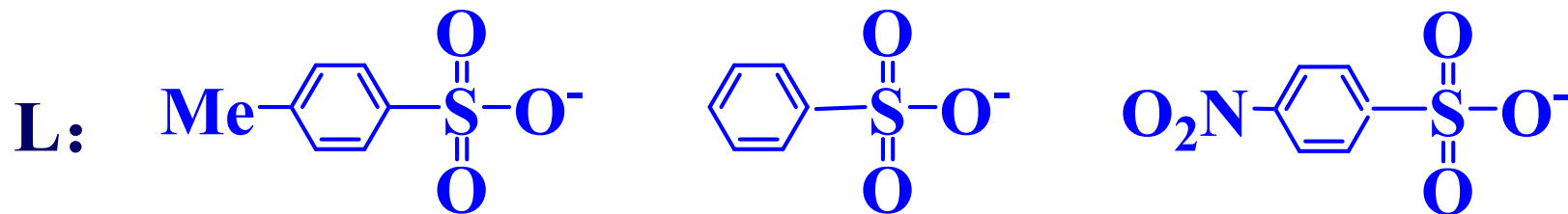
极弱的碱，稳定，很好的离去基团。

$\text{—OH} \rightarrow \text{oTs} \rightarrow$ 离去

下列基团在亲核取代反应中相对离去速度：

L: F ONO_2 Cl $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ Br $+\text{OH}_2$ I

相对速度： 10^{-2} 0.5 1 25 50 150 190



相对速度： 190 300 2800

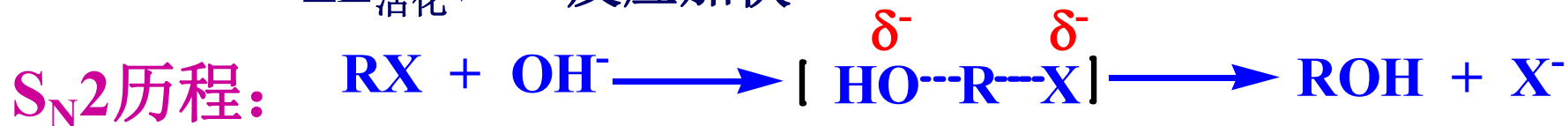
3、溶剂的影响



过渡态比反应物电荷集中

极性溶剂对过渡态的溶剂化稳定作用比反应物大

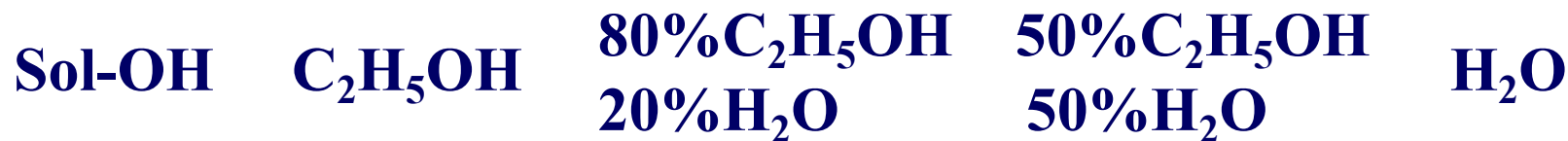
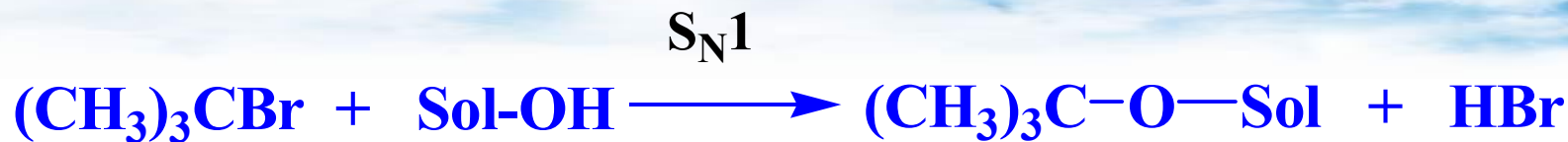
$\Delta E_{\text{活化}} \downarrow \rightarrow$ 反应加快



完整负电荷 分散

过渡态电荷分散，极性溶剂对过渡态溶剂化稳定作用比反应物小 \rightarrow 反应变慢。

例：



相对速度：	1	10	29	1450
-------	---	----	----	------



相对速度：	1	0.65	0.32
-------	---	------	------

4. 亲核试剂的影响

S_N1 速控步骤不涉及Nu \Rightarrow 影响不大

S_N2 速控步骤涉及Nu \Rightarrow 影响大

亲核性——与 C^+ 的亲合力
碱性——与 H^+ 的亲合力

都是提供一对电子与正离子成键的物质

多数场合一致，但有时不一致：

一致的场所：

①. 试剂中的亲核原子相同：



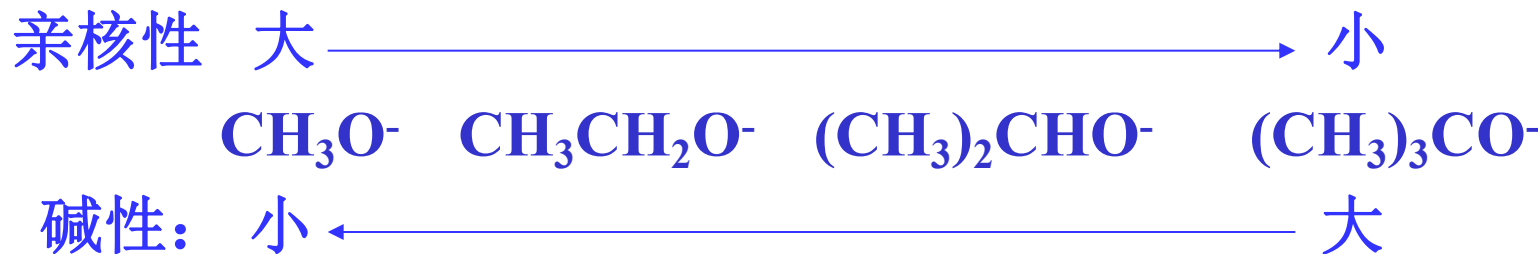
碱性 大 \longrightarrow 小
亲核性

②. 同一周期的元素生成同类试剂



➤ 不一致的场合：

➤ ①. 空间因素的影响



($\text{S}_{\text{N}}2$ 过渡态空间拥挤，大体积Nu背面接近 C^+ 难)

②. 亲核原子可极化性的影响

亲核性 $\text{RS}^- > \text{RO}^-$; $\text{RSH} > \text{ROH}$

$\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ （质子性溶剂中）

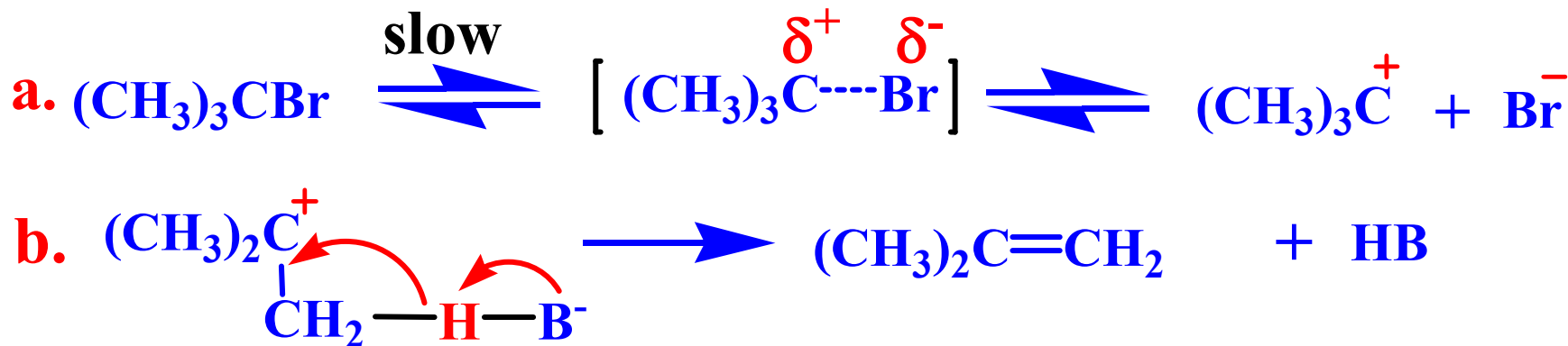
可极化性，也可认为与溶剂化作用有关
因为，在非质子溶剂如DMF，DMSO中：



五、消去反应

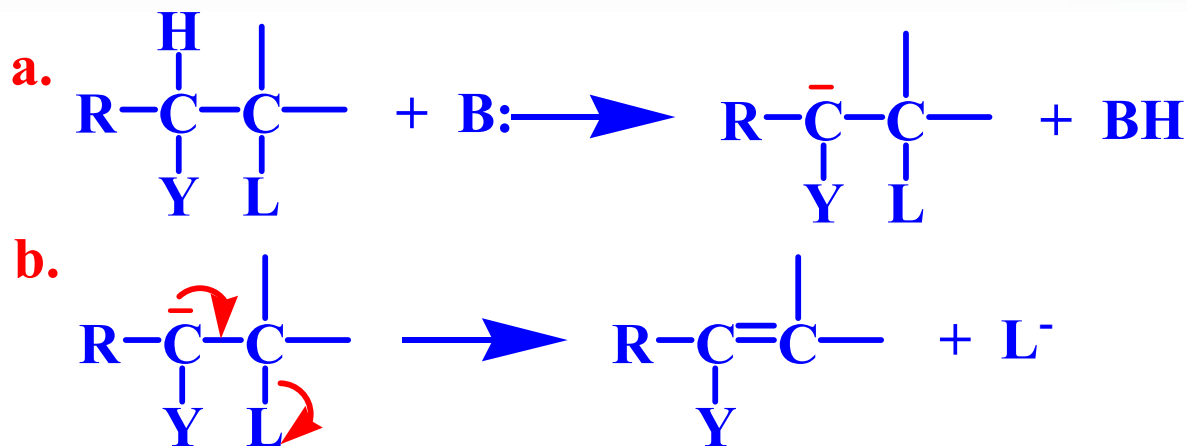
(一)、消去反应的历程：

1. E1历程：



a. 是速控步骤，单分子反应——E1，不涉及C-H键的断裂，无同位素效应。

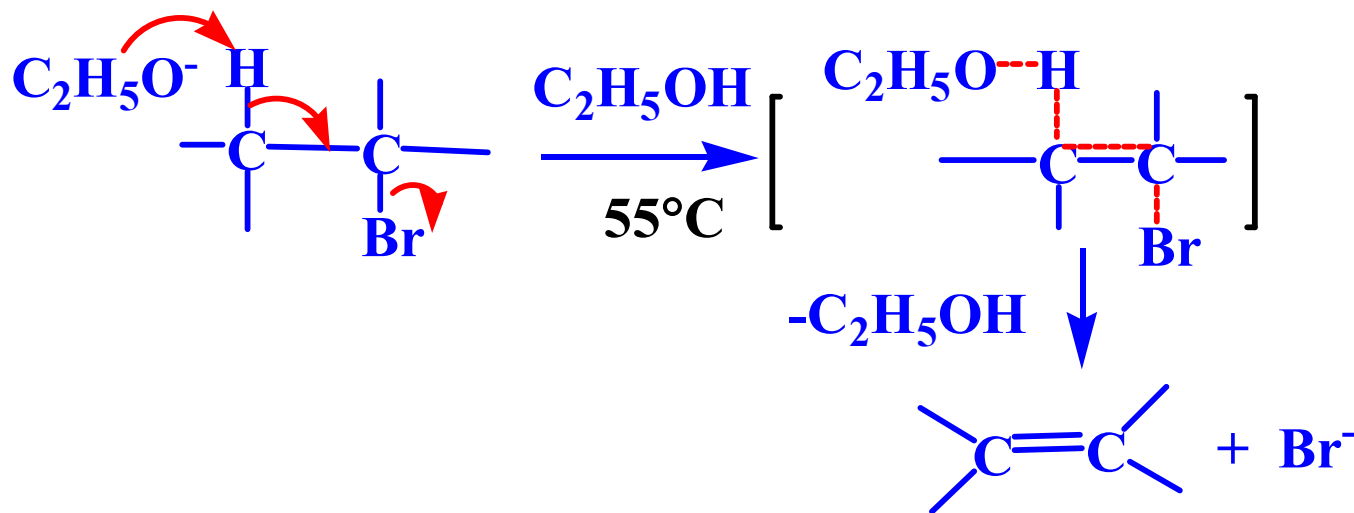
2. E1cb历程:



也是单分子消去反应，但速控步骤是L从底物的共轭碱（conjugate base）中带着一对电子离去的一步。故称为E1cb

只当Y为吸电子基团,如: NO_2 , CN , $\text{R}'\text{CO}-$ 等,且L为难离去的基团,如 $-\text{N}^+\text{R}_3$, $-\text{S}^+\text{R}_2$, $-\text{F}$ 等时强碱作用下发生的消去反应才是E1cb历程。

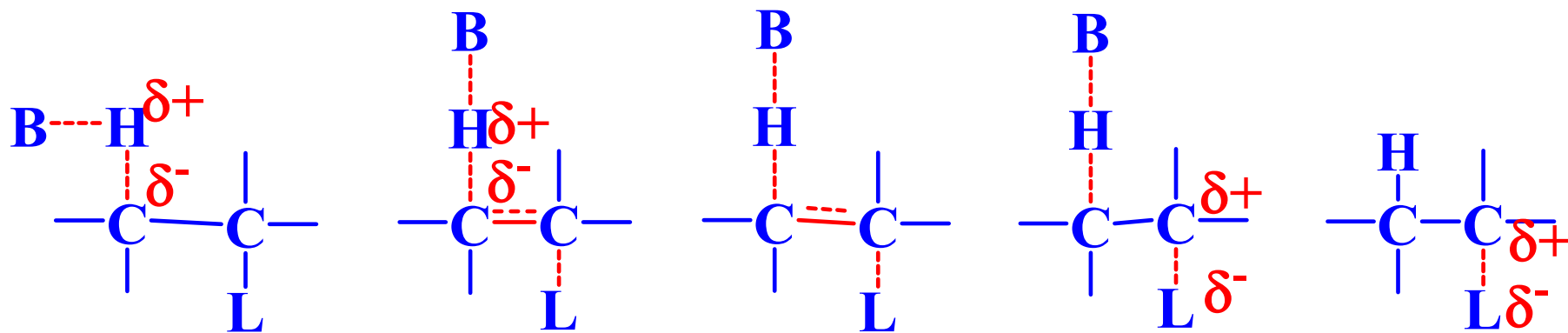
3. E2历程:



$v = k[\text{RBr}][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ —双分子反应—E2.

C-H , C-L 键的断裂与 C=C 的生成协同进行，
过渡态涉及 C-H 断裂 $k_{\text{H}} / k_{\text{D}} = 2 \sim 8$

E1和E1cb 是两种极端情况，**E2** 实际上是一系列中间态的总称：



E1cb

似E1cb

E2

似E1

E1

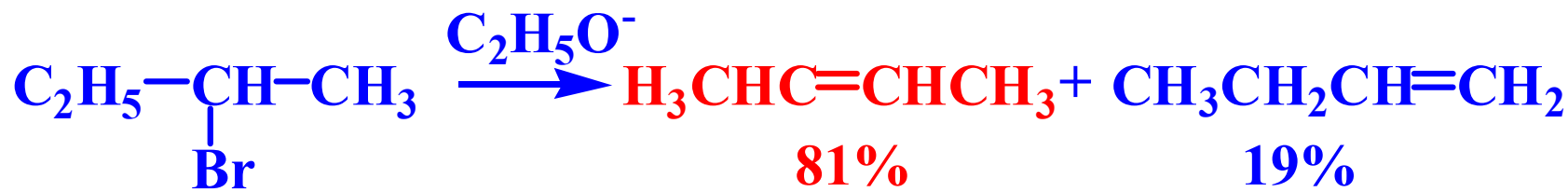
β -C上有吸电子基，L难离去

$1^\circ, 2^\circ$ 卤代烃

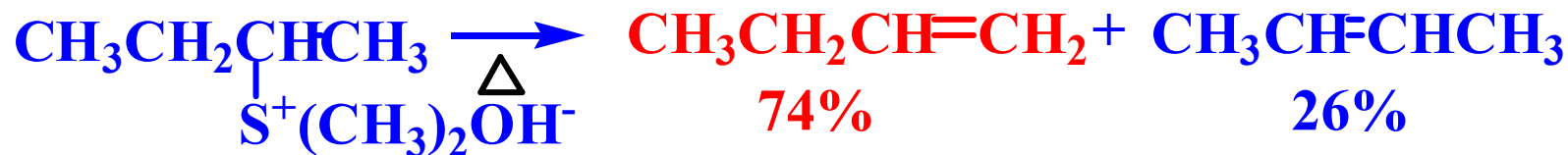
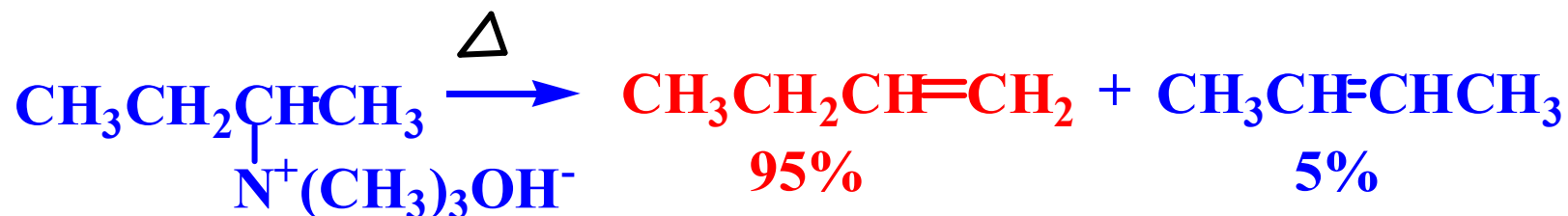
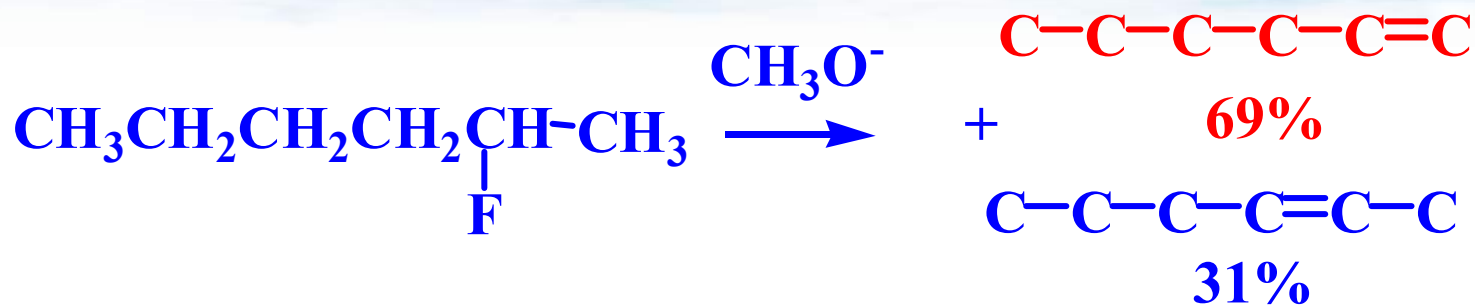
3° 卤代烃, α -C有+C、+I效应取代基的 2° 卤代烃

(二).消去反应的择向

1.Saytzeff 规则和 Hoffmann 规则:



主要生成双键上烷基取代较多的烯——**Saytzeff 规则**



主要生成双键上烷基取代少的烯——
Hoffmann规则

2. 消除反应的历程与择向的关系

E1 → S-烯

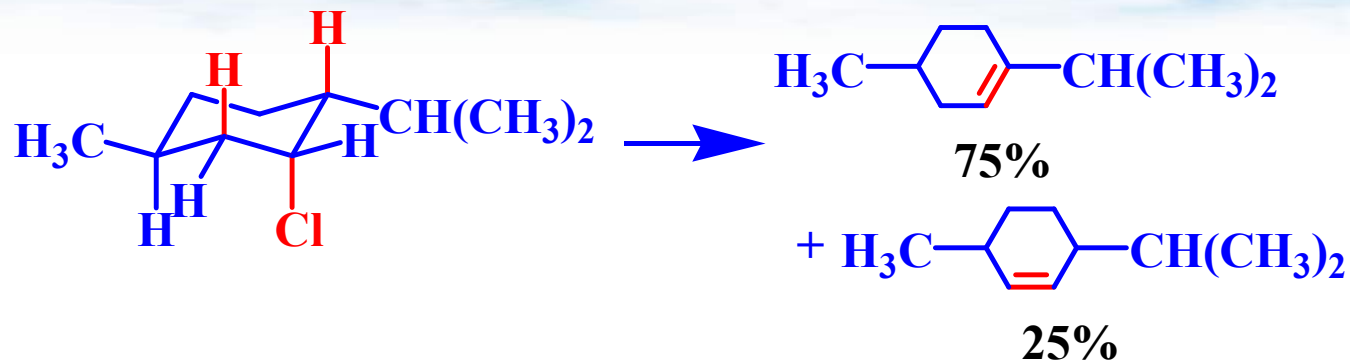
TS₁控制速度，TS₂控制产物取向；

生成的烯烃较稳定，TS₂位能也较低，反应快 → 主产物

E2 → S - 烯 理由同上

E1cb → H - 烯

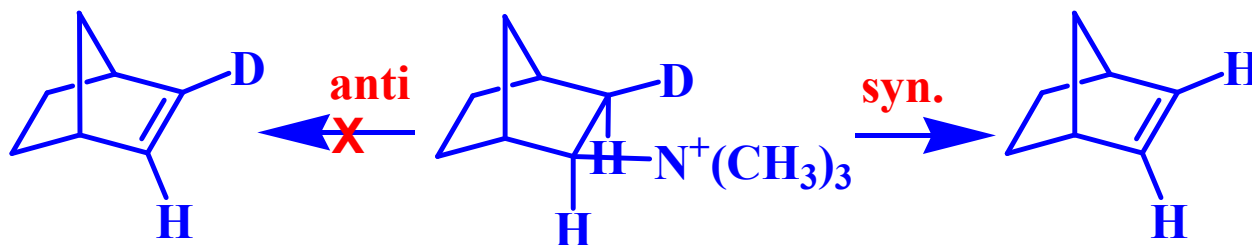
E1cb历程经负碳离子中间体，
烷基取代多的 β - C 上的 H 酸性小，空阻大，
不利于碱接近，生成的C负离子不稳定 → H - 烯



两个 $\beta\text{-H}$ 都满足反式消除，优先生成 S-烯。

在一定条件下，顺式消除也是可能的：

例：



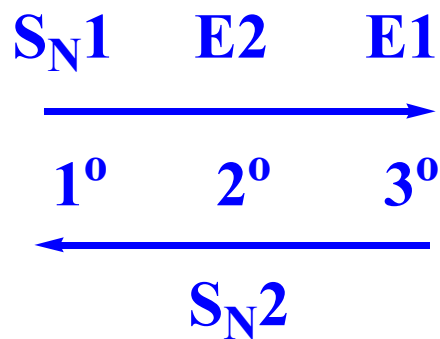
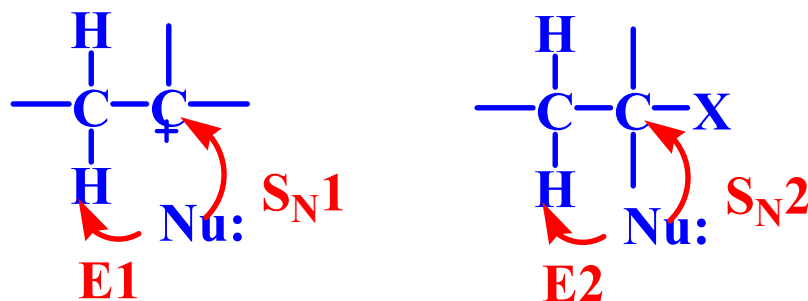
未得到

刚性环的限制
反式无法共平面

(五).消除与取代的竞争

S_N1 、E1常伴生； S_N2 与E2也常伴生。
产物组成受下列因素的影响：

1.反应物结构的影响



$1^\circ, 2^\circ$, 主要取代
 3° , 处于烯丙, 苄基 β -位的 2° > 消除

2. 进攻试剂的影响

试剂亲核性强 \rightarrow 取代

试剂碱性强 \rightarrow 消除

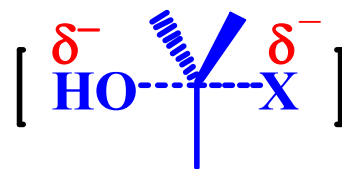
碱性



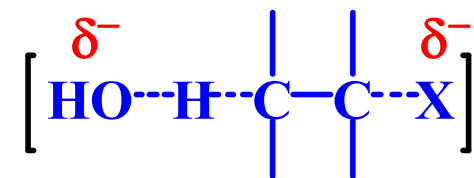
选择大体积的强碱 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ ，——有利于消除

选择亲核性强的弱碱， I^- , CH_3COO^- ——有利于取代

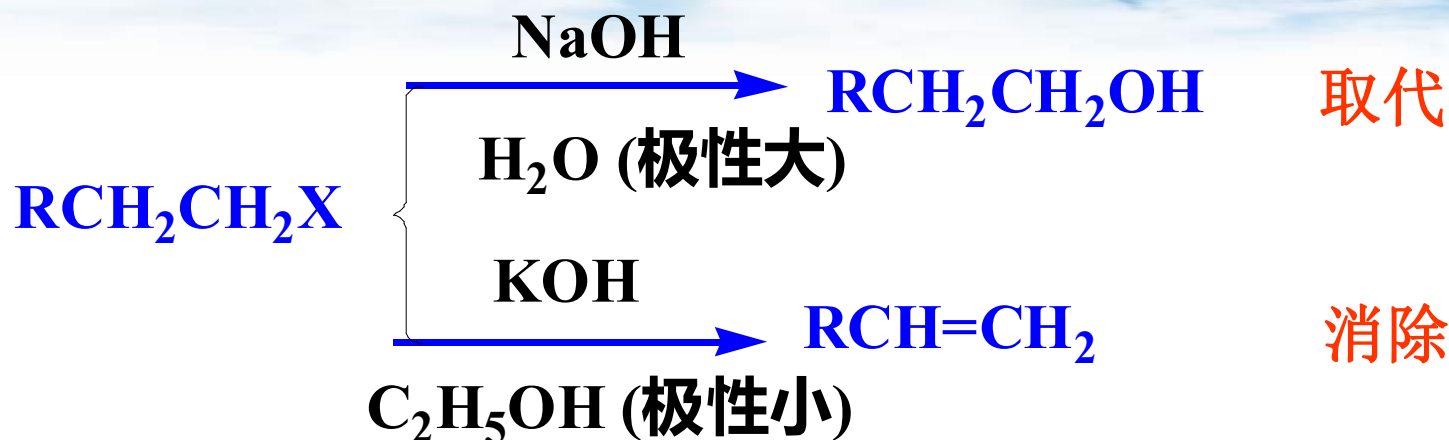
3. 溶剂的影响



$\text{S}_{\text{N}}2$ 的T.S.



$\text{E}2$ 的T.S. 电荷分散



4.温度的影响:

温度高——有利于消除

(需要较大的活化能以拉长C-H)

The End of Chapter 09

Thanks for Your Attention