

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

# 第九章、卤代烃

University of Science and Technology of China

完整版，请访问[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net) 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

# 一、分类和命名

## R-X

### 1. 分类：按所连烃基不同分类

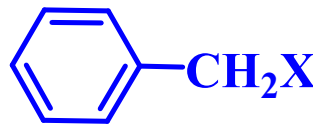
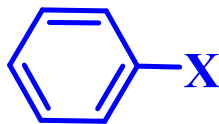
饱和卤代烃： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$



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



也可按所含卤原子数目分为：

一卤代物： $R-X$

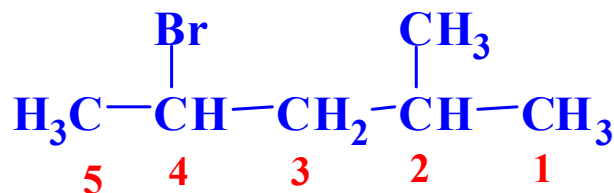
二卤代物： $CH_2X_2$

多卤代物： $CHX_3$ ， $CX_4$

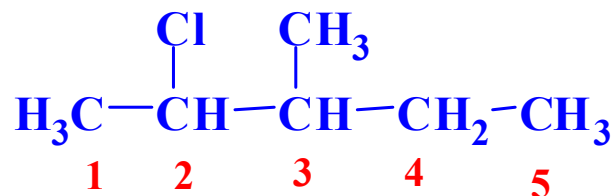
## 2.命名：系统命名法

含卤原子的最长碳链为主链，X作为取代基，从靠近取代基的一端开始编号。取代基的列出次序按基团的顺序规则（后面的基团先列出）

例：



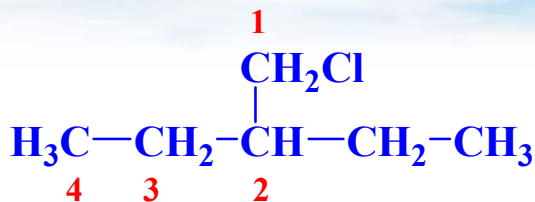
2-甲基-4-溴戊烷



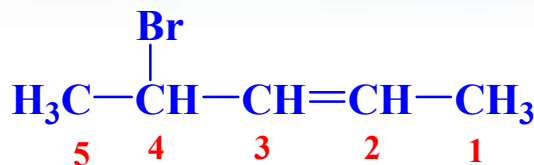
3-甲基-2-氯戊烷

(取代基离两端等距离，

偏后的基团先列出)



2-乙基-1-氯丁烷



4-溴-2-戊烯

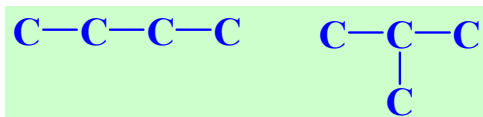
优先使双键的位次最小

(国际：基团的列出顺序按英文字母的顺序)

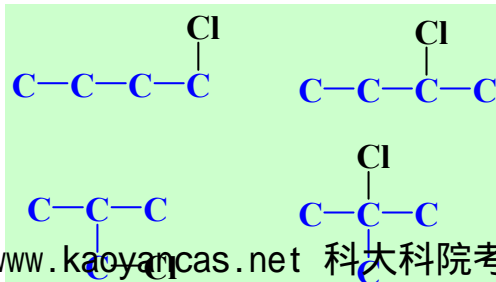
### 3. 异构现象：

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

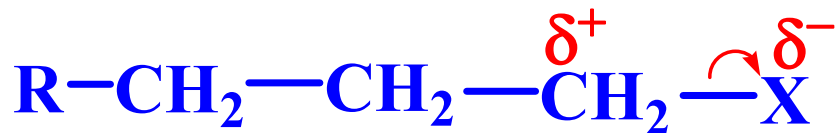
**溶解性：** 不溶于水（虽有极性，但不与水形成H-键）  
易溶于有机溶剂。

## 光谱性质： IR:

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

## NMR:

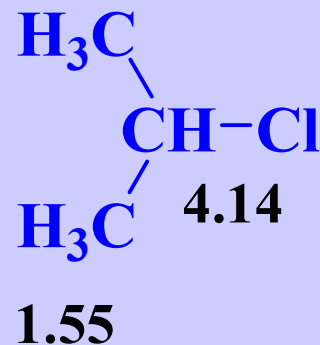
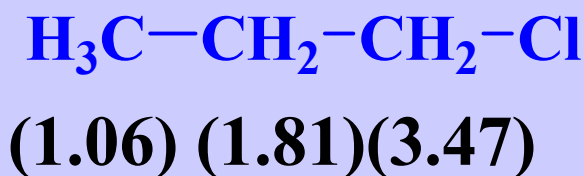
1.24-1.55



1.03-1.08

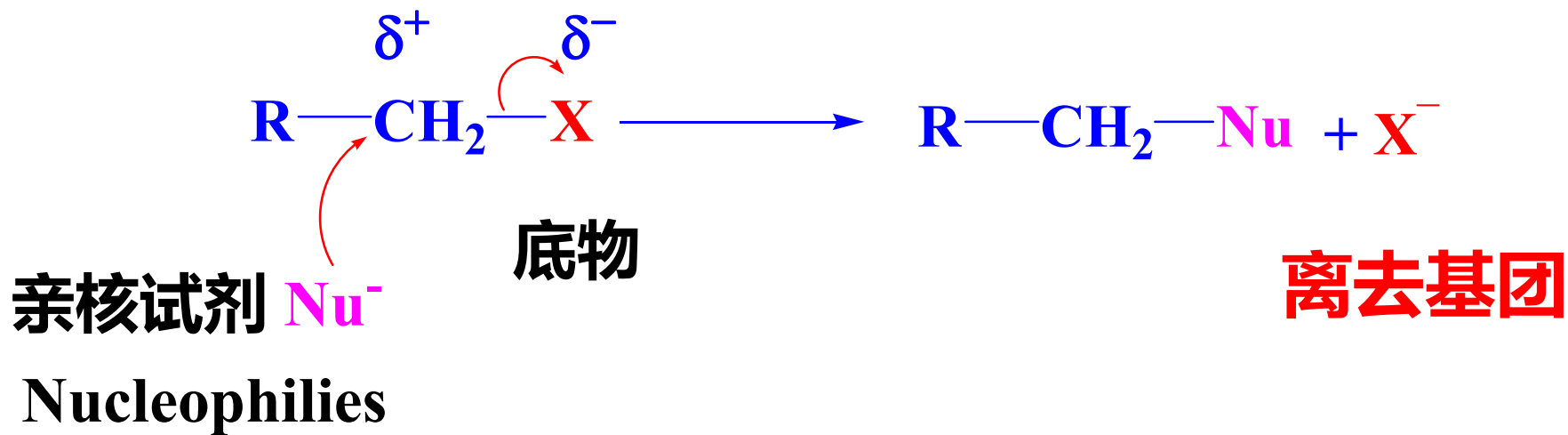
2.16-4.4

例:



## 三、卤代烃的化学性质：

### (一) 亲核取代反应

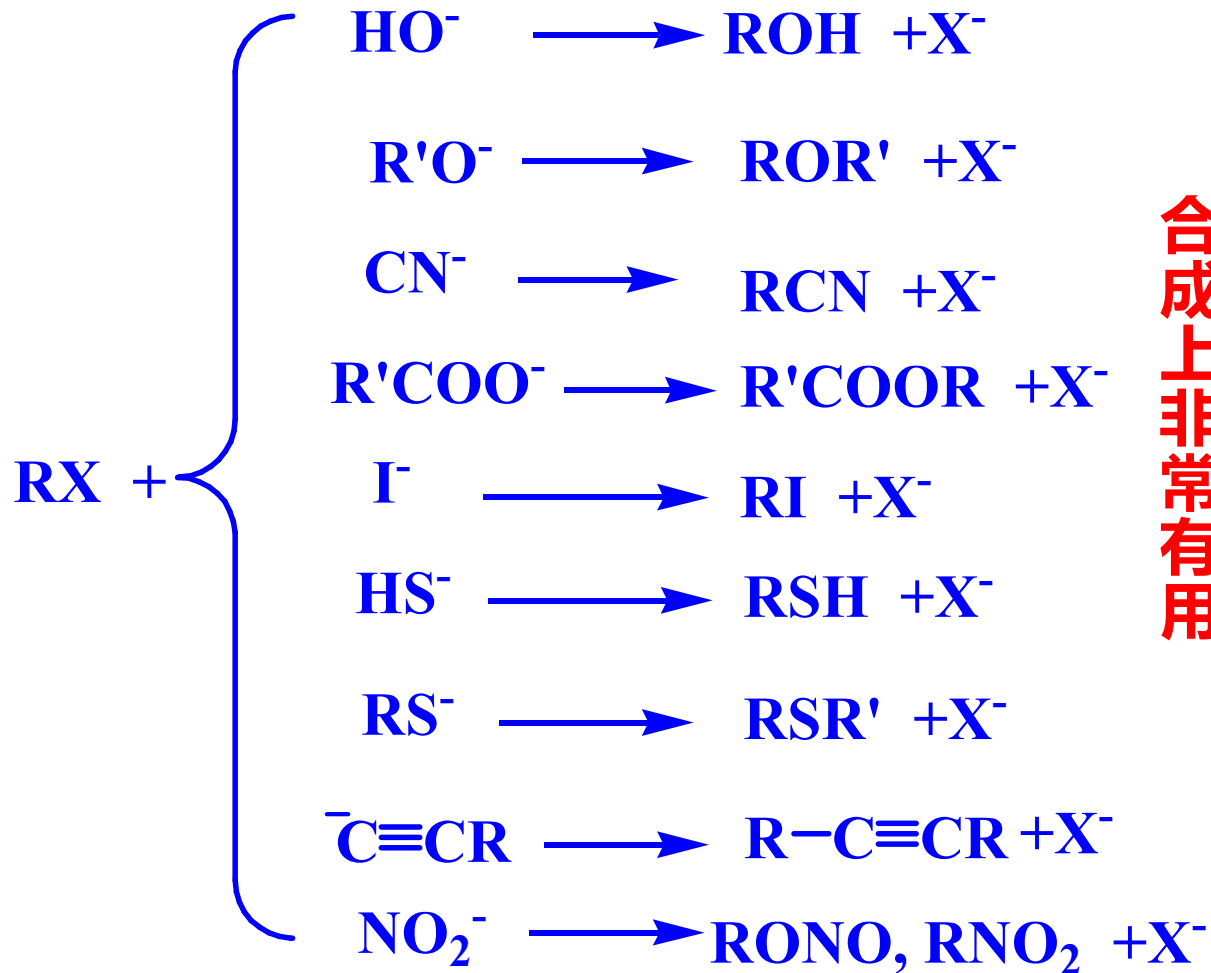


反应是由带负电荷（或孤对电子）的试剂进攻带正电荷的C原子引起的——亲核取代（ $\text{S}_{\text{N}}$ ）

**Substitution Nucleophilic**

# 常见的亲核取代反应：

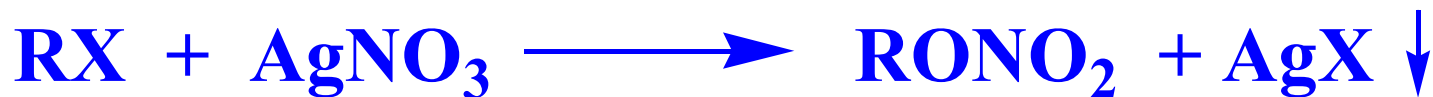
底物 + 亲核试剂  
(1) 中性 负离子





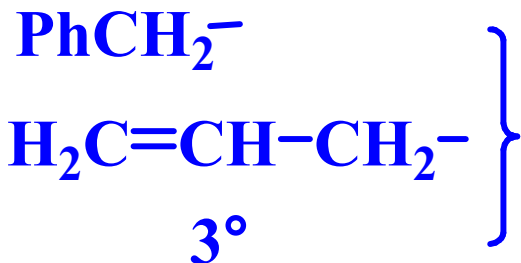
# 不同类RX的鉴别:

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



R

反应现象



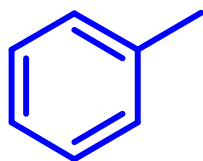
立即产生沉淀

2°

加热，产生沉淀

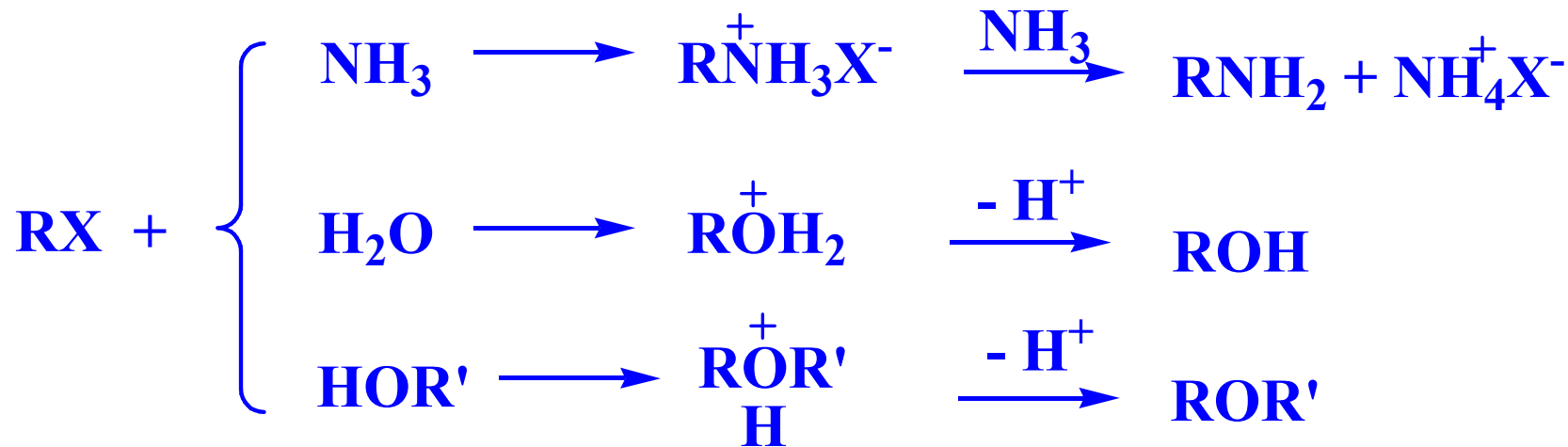
1°

加热，等一段时间才产生沉淀

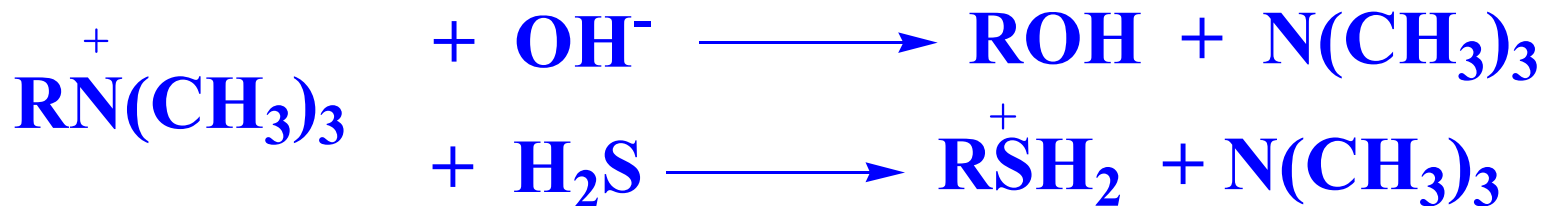


长时间加热，  
也不产生沉淀

## (2) 中性分子 中性分子

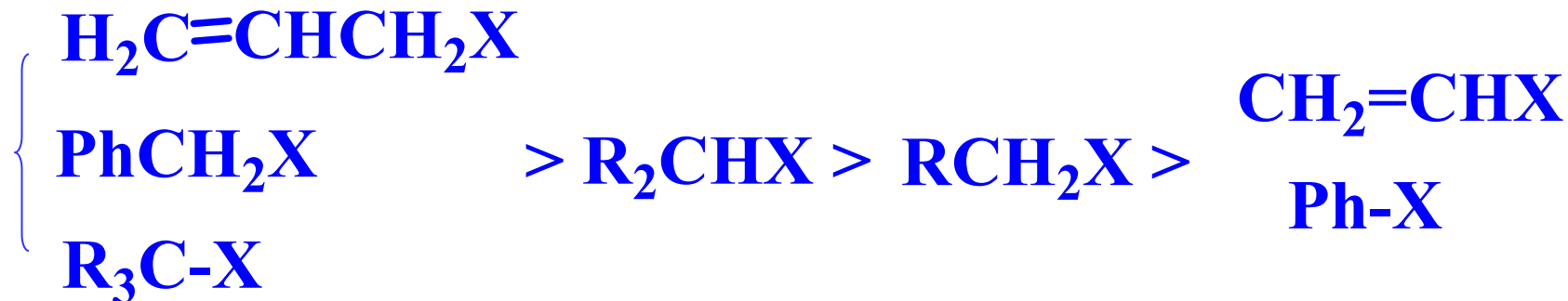


## (3). 底物为正离子:

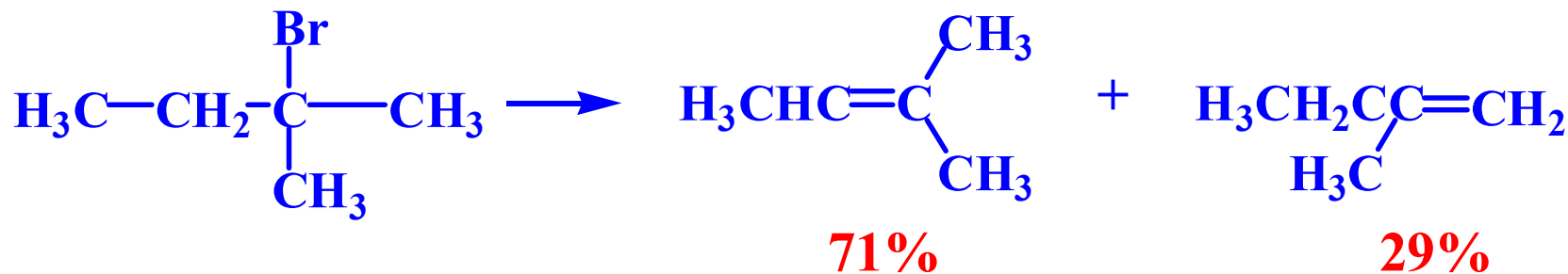
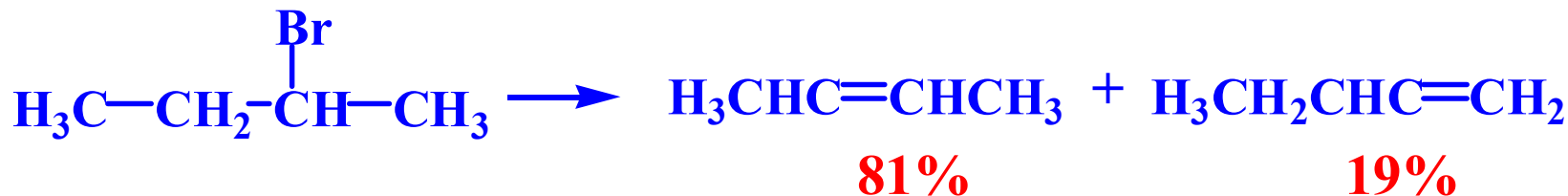
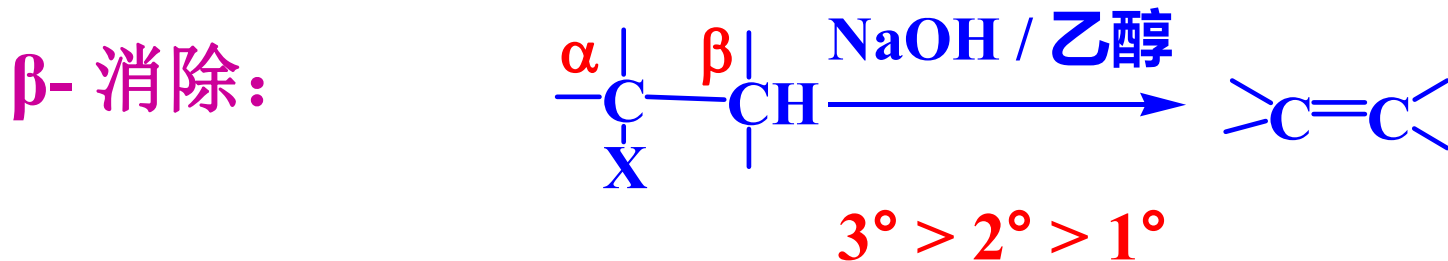


卤代烃的亲核取代生成多类重要产物，  
最有用的有机反应之一。

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

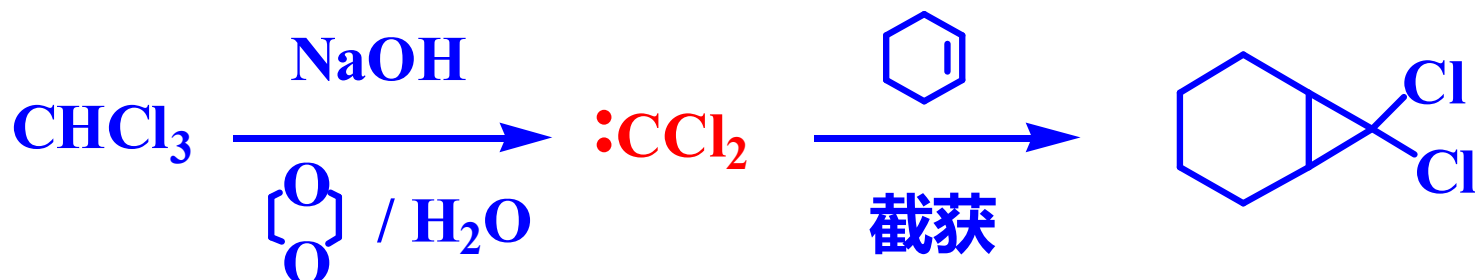


## (二)、消除反应:

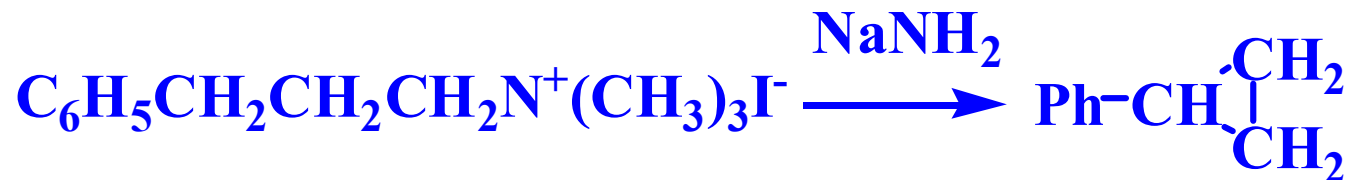


主要生成双键上烷基取代较多的烯——扎依采夫规则

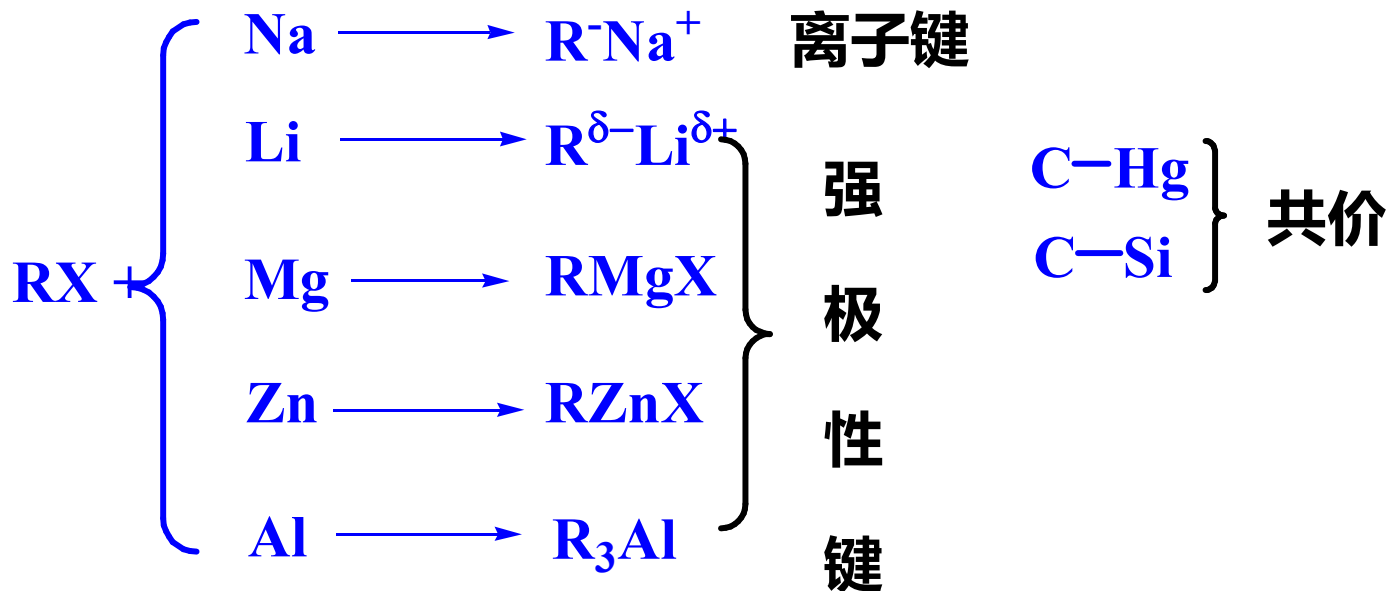
## $\alpha$ -消除：



## $\gamma(\delta)$ -消除



## (三)、与金属的反应：



### 1. 与镁的反应



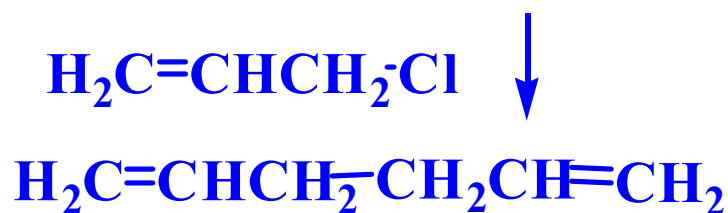
# 1) 反应活性: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI} > \text{RF}$

$1^\circ\text{R}$ 产率较好,  $2^\circ$ 、 $3^\circ$ 可有消除、偶联发生

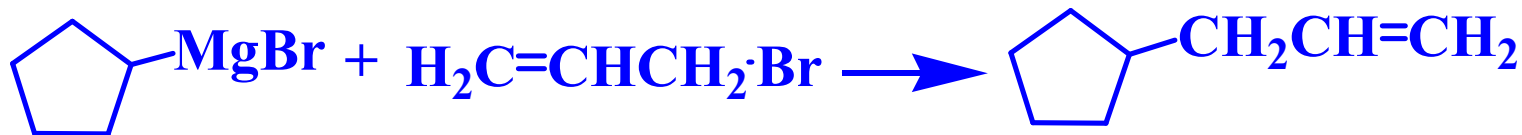
$\text{PhCH}_2\text{X}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ 等太活泼, 易发生偶联

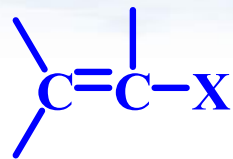
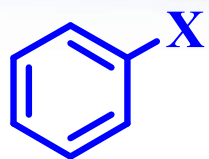


为避免偶联发生, 宜在低温, 稀醚液中进行



应用: 合成端稀

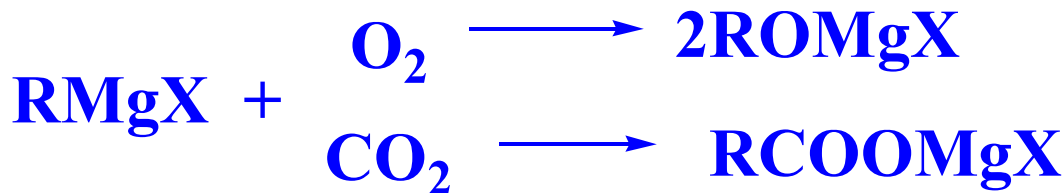
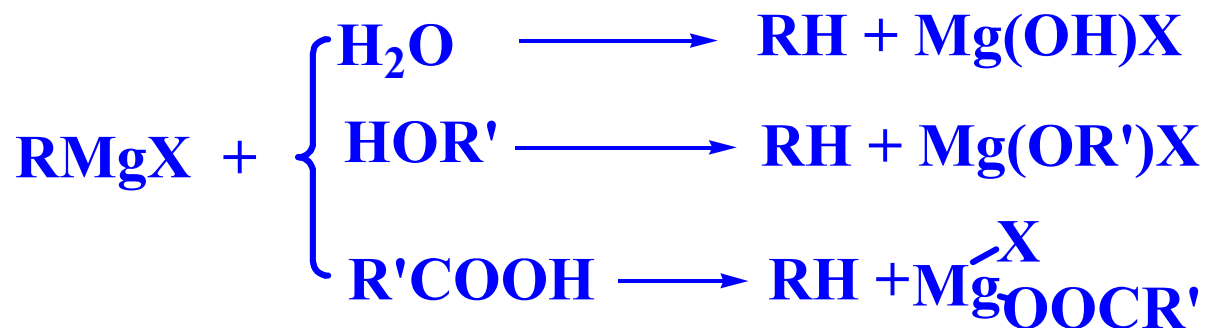




与Mg反应活性低，常用溴化物或碘化物  
高沸点溶剂（,  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ )

## (2). 反应条件，注意事项：

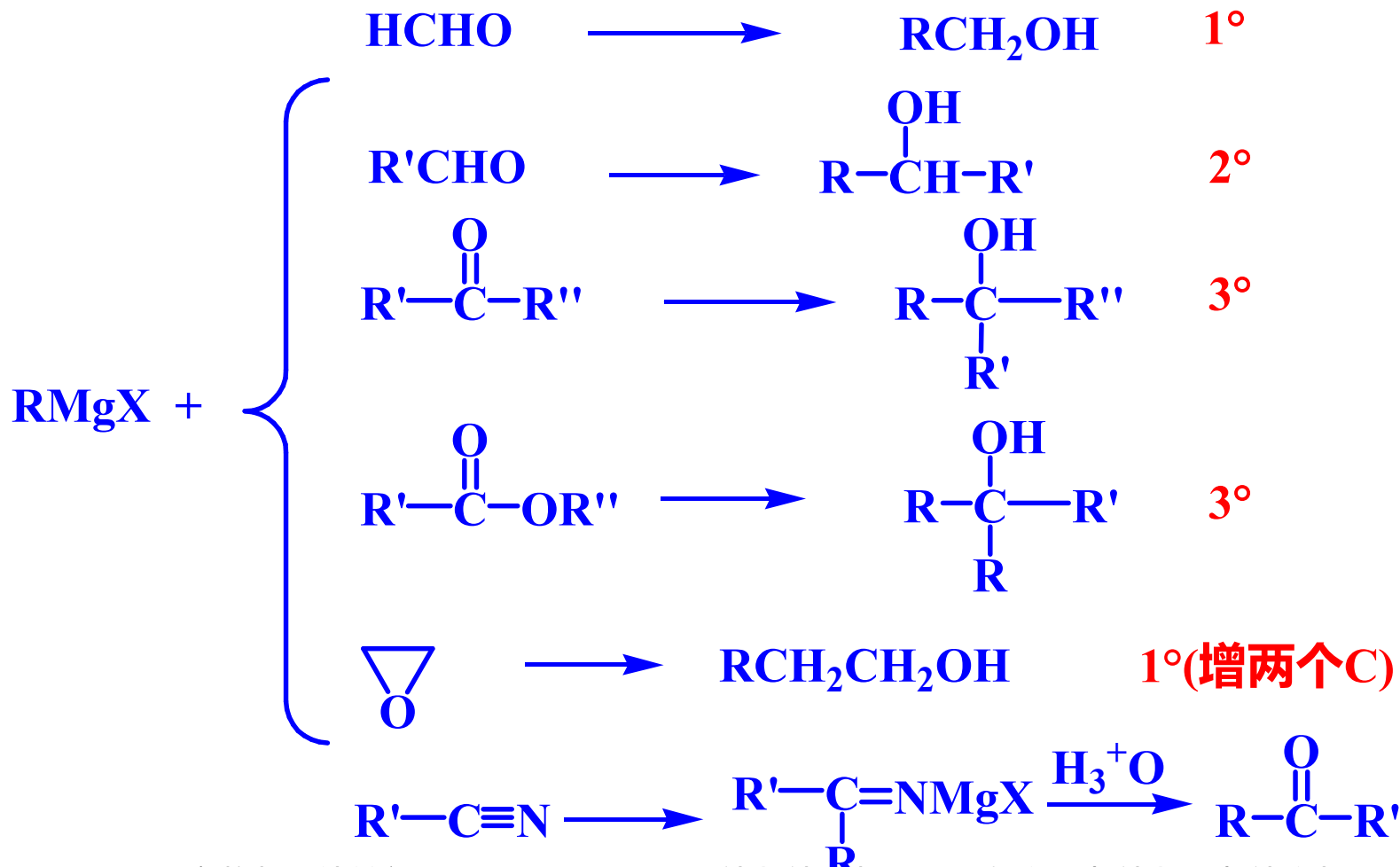
干燥、隔绝空气，无活性氢化物





## (3). 格氏试剂的用途

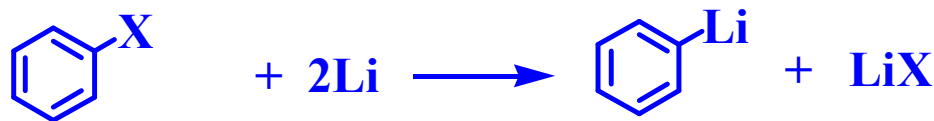
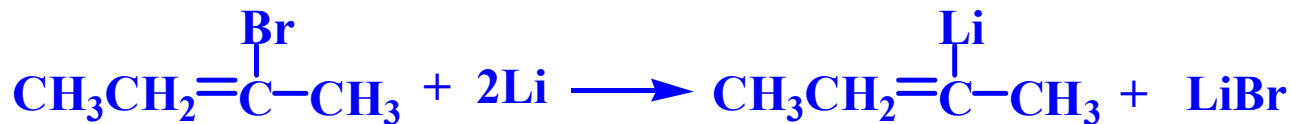
用于制 1°、2°、3° 醇及酮等。



## ➤ 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

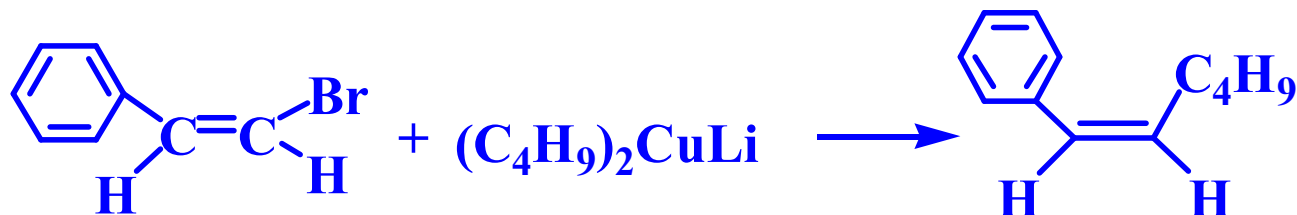
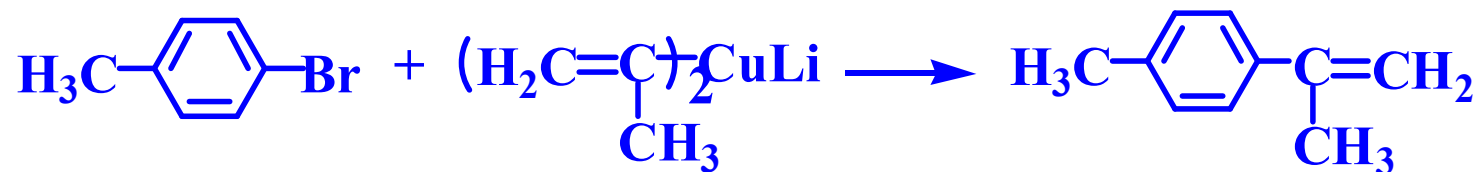


一般用  $\text{RCl}$ 、 $\text{RBr}$ 。(RI易发生偶联)

## (2).二烷基铜锂的制备和应用.



例:

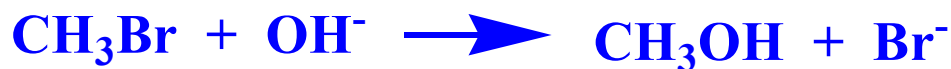


1. R可为烷、稀、烯丙或苄基（最好为1°）；
2. 反应物中含C=O、COOH、COOR、CONH<sub>2</sub>等不受影响；
3. 连于双键上的卤代烃与烷基铜锂反应，烷基取代卤原子的位置，且保持原来的几何构型。

## 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( $S_N2$ )

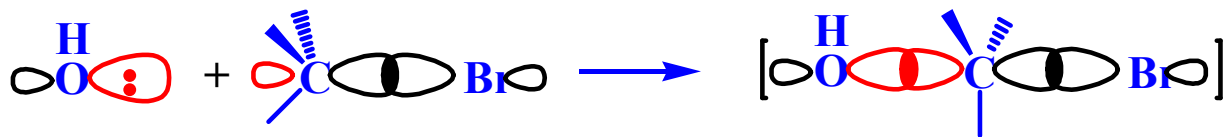


$v = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$ , 动力学上表现为二级反应

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：



完整版，请访问[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net) 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

反应进程的能量变化曲线如下：

p<sub>247</sub> 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<sub>N</sub>1)



$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$  —动力学一级反应，与[OH<sup>-</sup>]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：P<sub>248</sub>图9.3

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

## (二).亲核取代的立体化学

### 1. S<sub>N</sub>2和S<sub>N</sub>1的立体化学

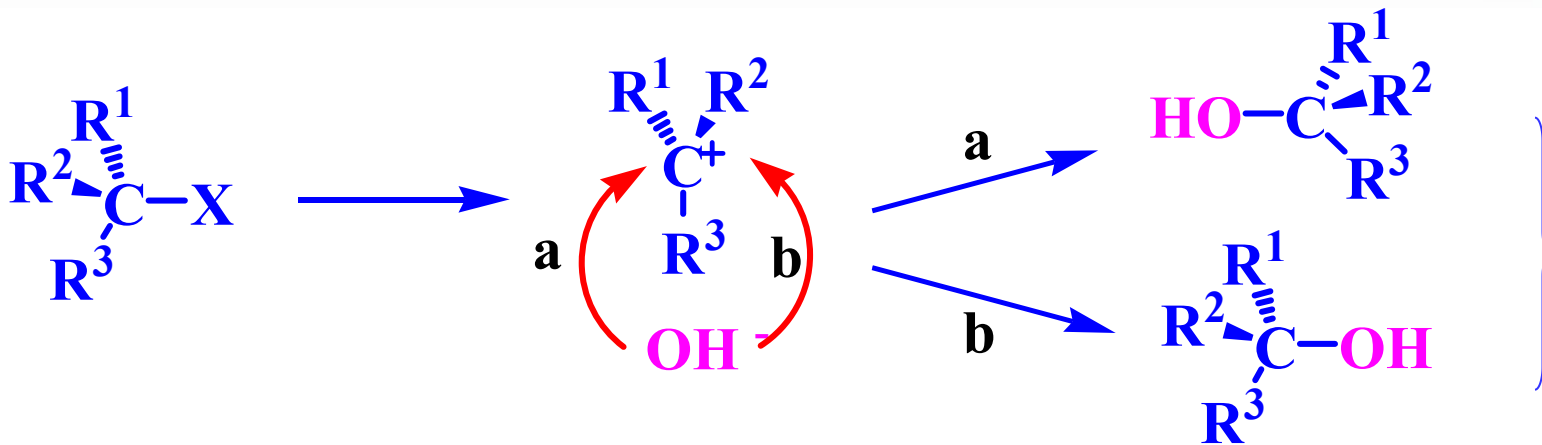
S<sub>N</sub>2-背面进攻，构型翻转

证明：

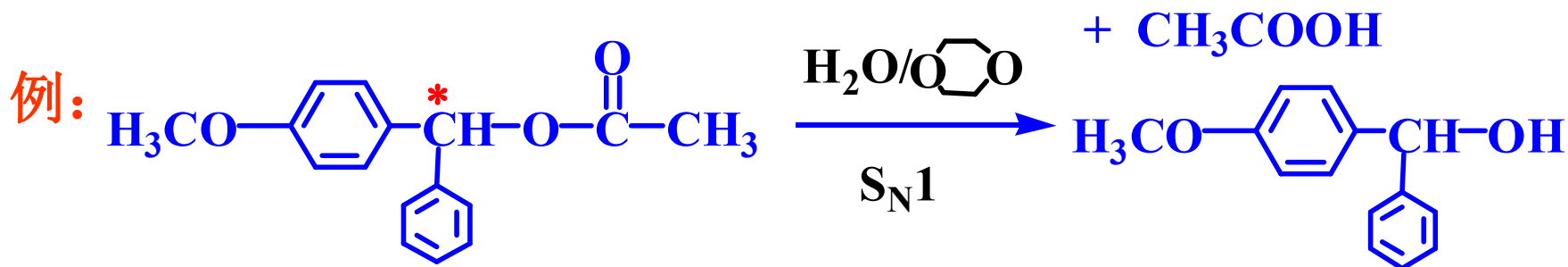


消旋化速度是交换速度的两倍。

## $S_N1$ : 外销旋化:



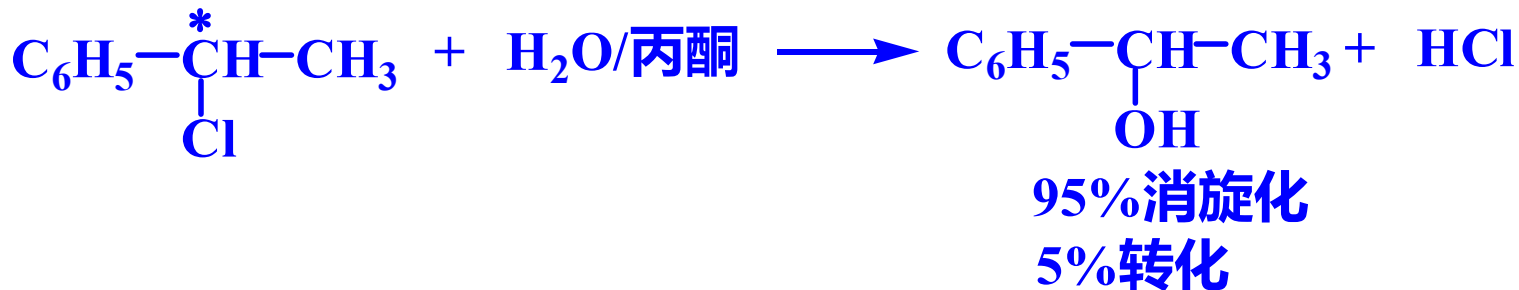
第一步生成平面形碳正离子， $OH^-$ 从平面的两边进攻的机会均等。





# 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：



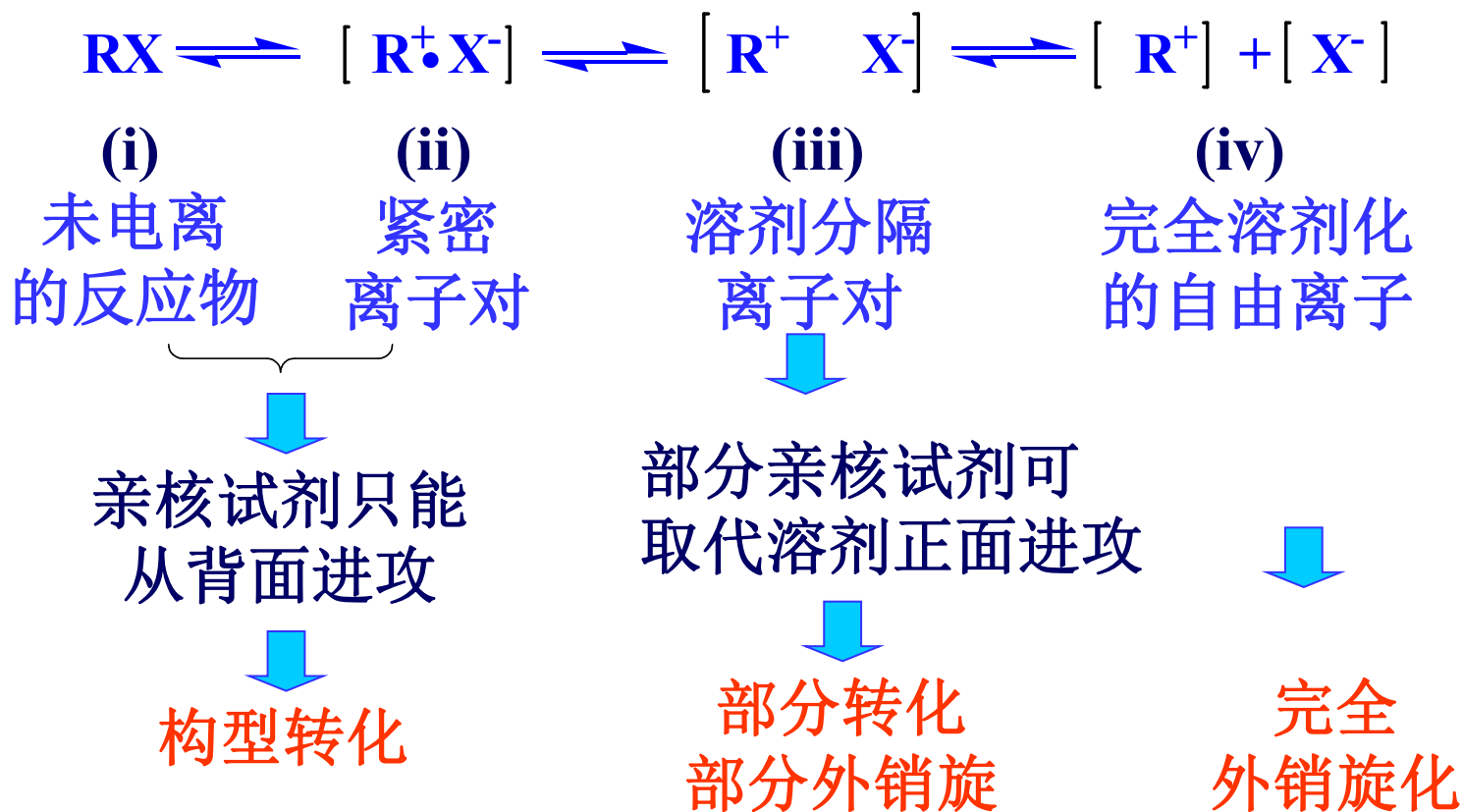
部分按 $\text{S}_{\text{N}}1$   
部分按 $\text{S}_{\text{N}}2$

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：

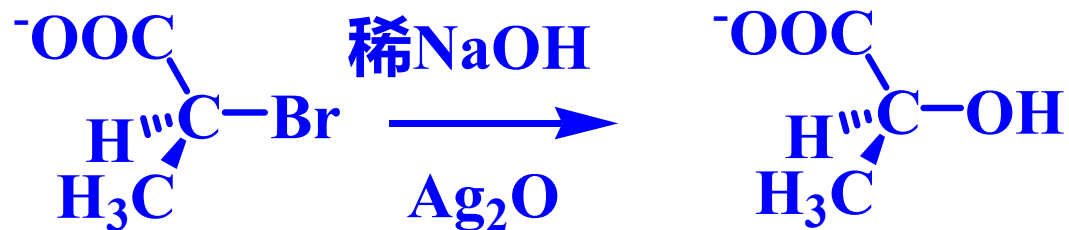


亲核试剂可在电离的任何阶段进攻反应物  
取决于：反应物结构、试剂的亲核性、溶剂性质

**C<sup>+</sup>不稳定：试剂亲核性强—在(i)、(ii)阶段反应**

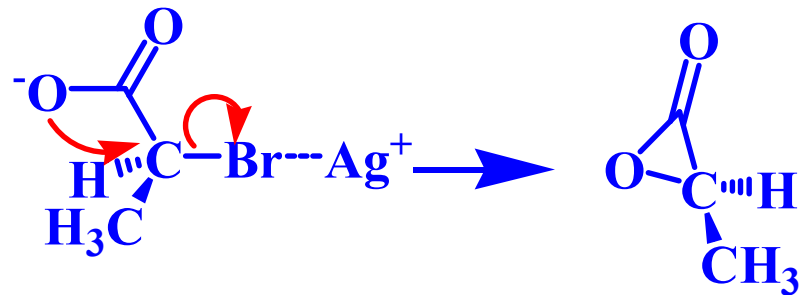
**C<sup>+</sup>稳定：溶剂离解能力强—在(iii)、(iv)阶段反应**

### 3. 邻基参与

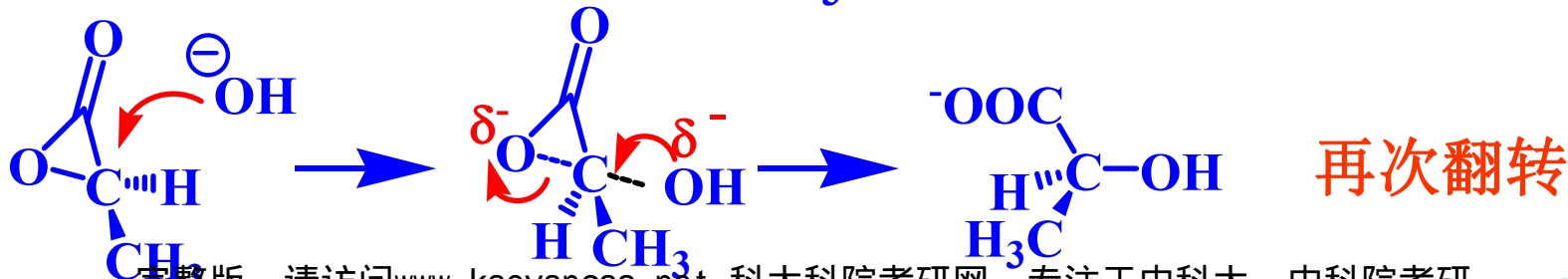


构型保持，用上述历程无法解释

邻基参与



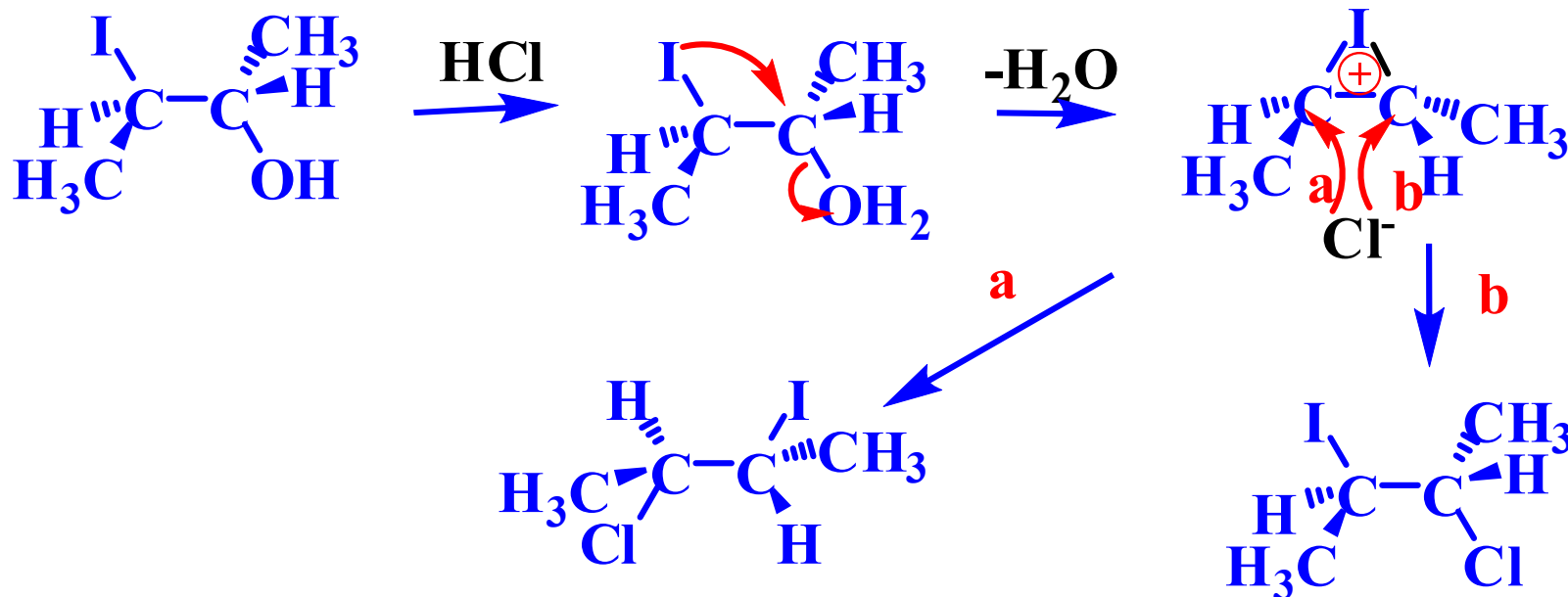
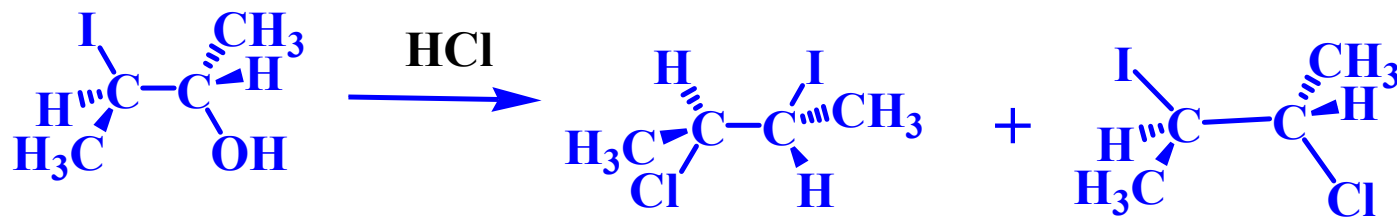
构型翻转



再次翻转

# 卤素参与

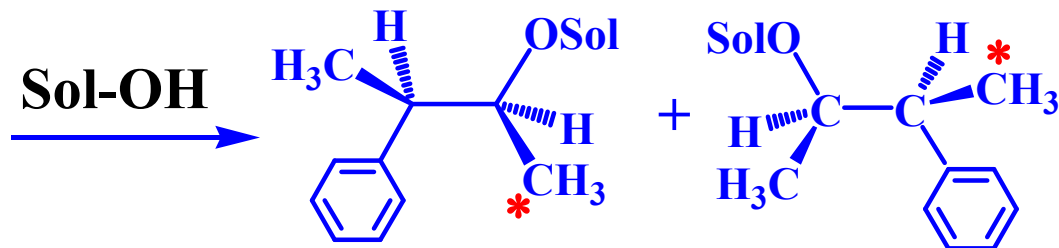
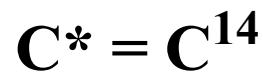
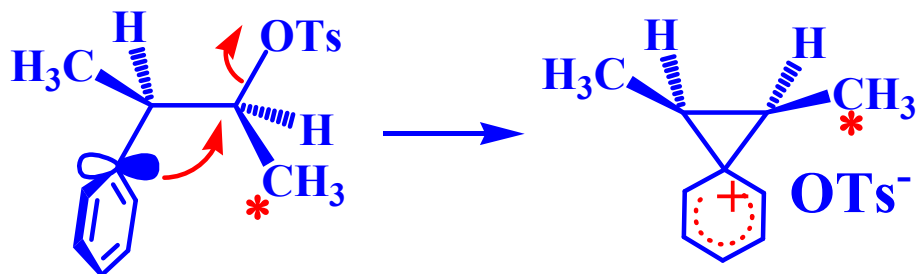
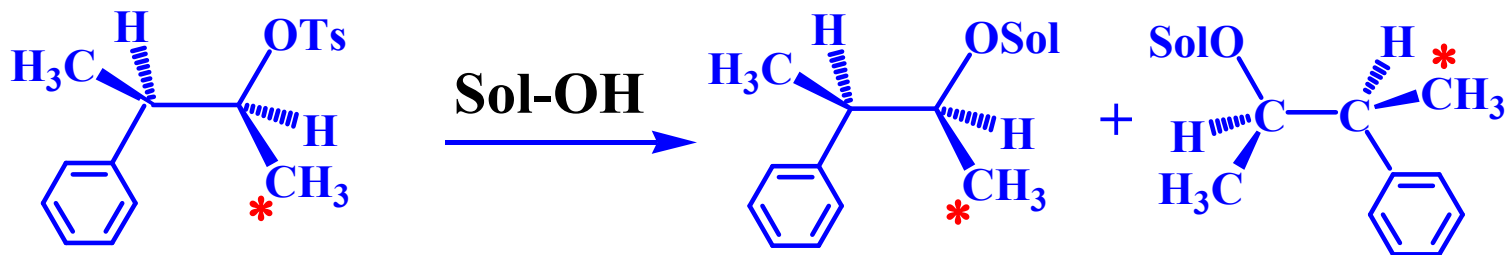
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



## 赤式3-碘-2-氯丁烷

完整版，请访问[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net) 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

# 苯基参与



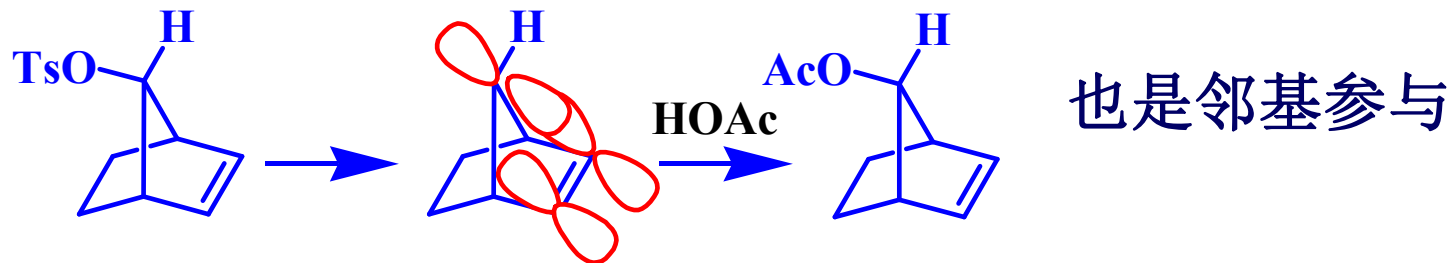
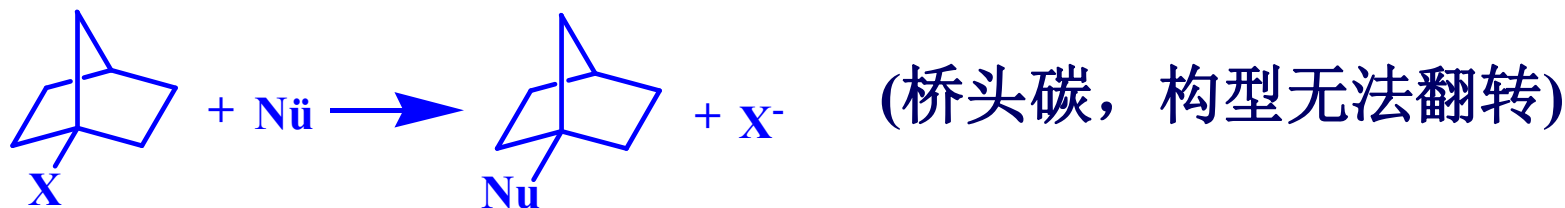
(+)-苏式

## 可能的参与基团：

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

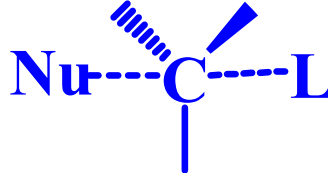
## 其他构型保持的取代：



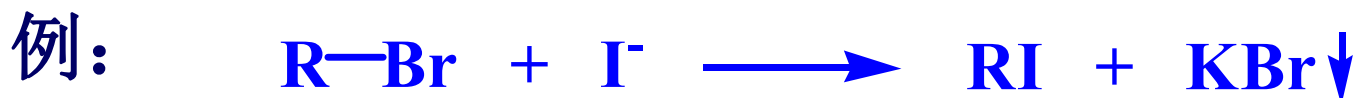
### (三).影响亲核取代的因素:

#### 1.烷基结构的影响

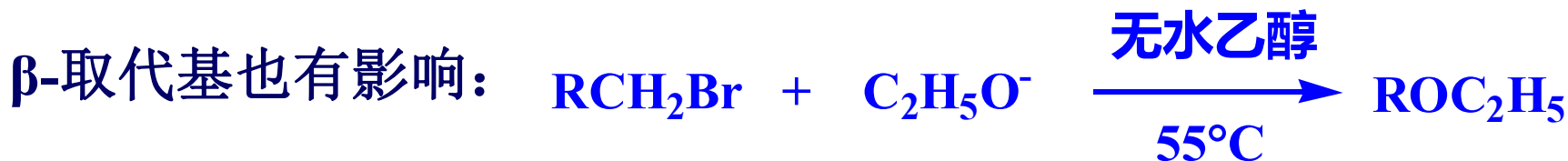
##### 1).对S<sub>N</sub>2的影响

空间因素: S<sub>N</sub>2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 <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C
相对速度:	150	1	0.01	0.001



R:	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C
----	-----------------	-------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

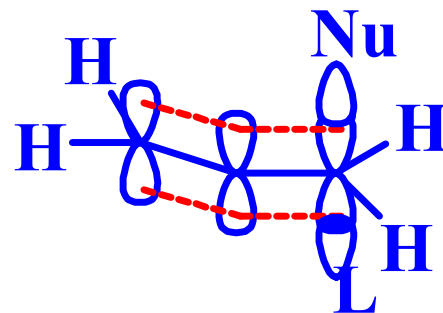
电子因素：  
 $\alpha$ -C上烷基取代多，R推电子，分散中心

C原子的正电荷---不利于Nu的进攻



>  $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应速度最快

p- $\pi$ 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 >  $\text{CH}_3$  >  $1^\circ$  >  $2^\circ$  >  $3^\circ$



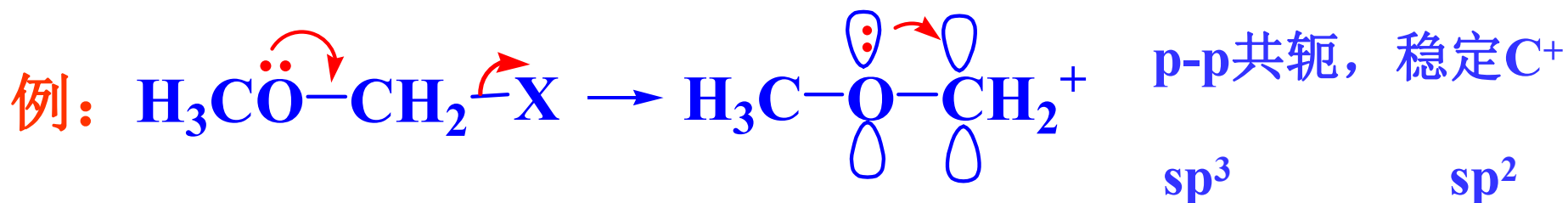
## (2). 烷基对S<sub>N</sub>1反应的影响



凡是能稳定C<sup>+</sup>的因素，也稳定生成它的过渡态。

$\Delta E \downarrow$  --- 反应快 (S<sub>N</sub>1 主要考虑电子效应)

$\alpha$ -C上有+C效应的基团—S<sub>N</sub>1加快

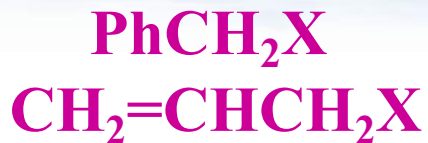


空间效应也有影响：



3°最拥挤，解除拥挤的要求最强—易形成C<sup>+</sup>  
CH<sub>3</sub>相反，解除拥挤的要求最小—难形成C<sup>+</sup>

(S<sub>N</sub>1)总：苄基 > 烯丙基 / 3° > 2° > 1° > CH<sub>3</sub>



$\text{S}_{\text{N}}1, \text{S}_{\text{N}}2$ 都快

$3^\circ$

$\text{S}_{\text{N}}1$

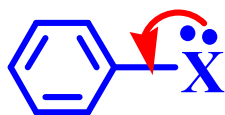
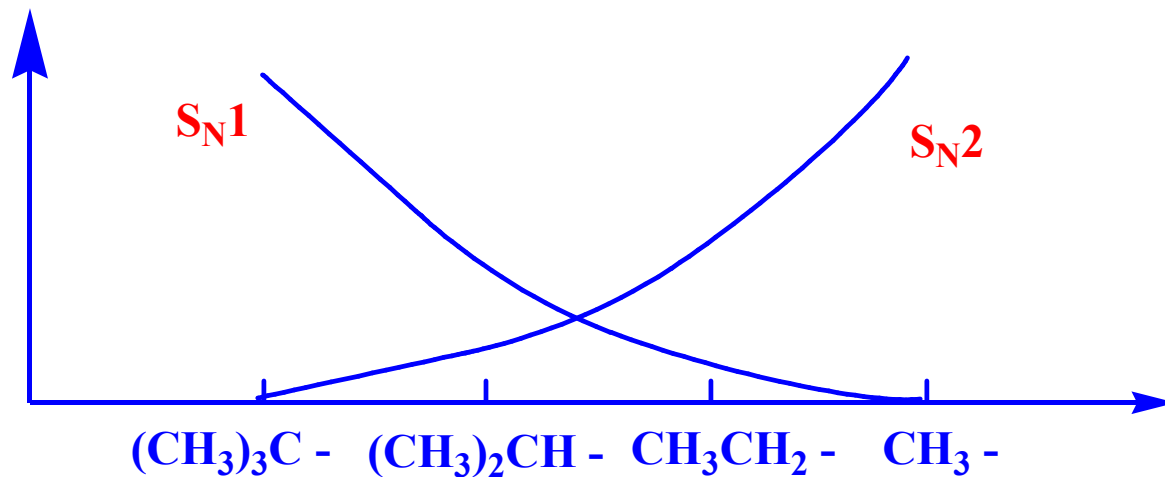
$2^\circ$

$\text{S}_{\text{N}}1, \text{S}_{\text{N}}2$

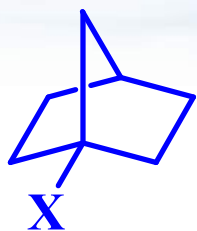
$1^\circ$

$\text{CH}_3$

$\text{S}_{\text{N}}2$

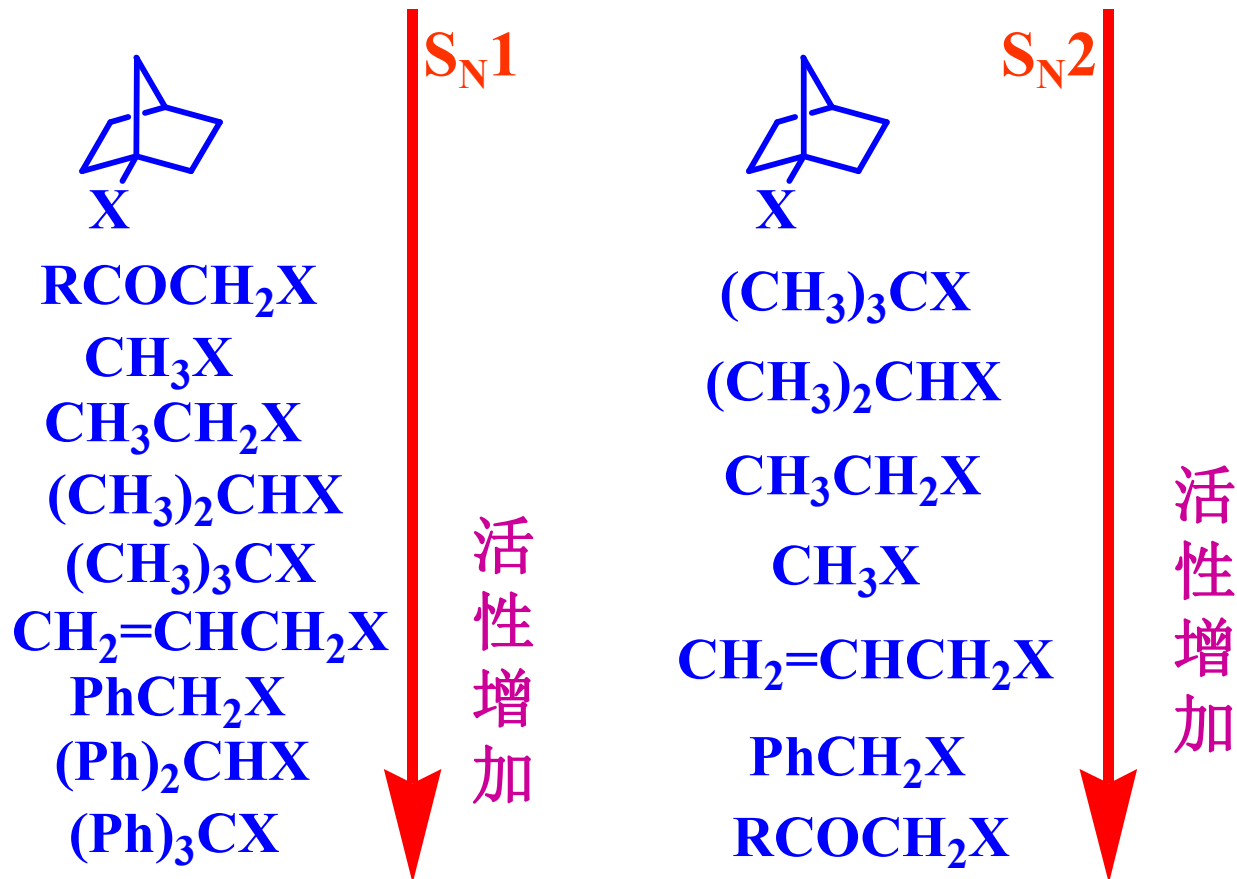


$p$ - $\pi$ 共轭，加强了C-X键，  
难断裂，— $\text{S}_{\text{N}}1$ ， $\text{S}_{\text{N}}2$ 都难。



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

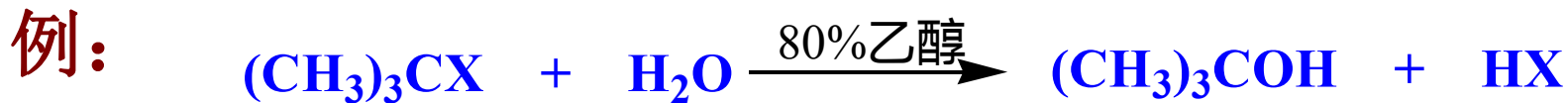
## 2. 离去基团的影响

$S_N1$   $S_N2$  速控步骤都涉及到C-L键断裂，L易离去对二者都有利

对 $S_N1$ 影响 > 对 $S_N2$ 的影响（有Nu背面进攻的帮助）

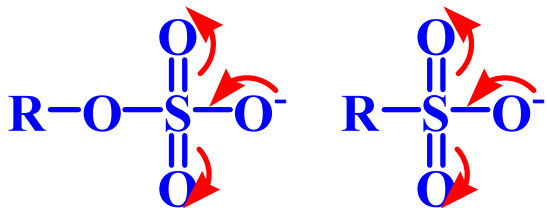
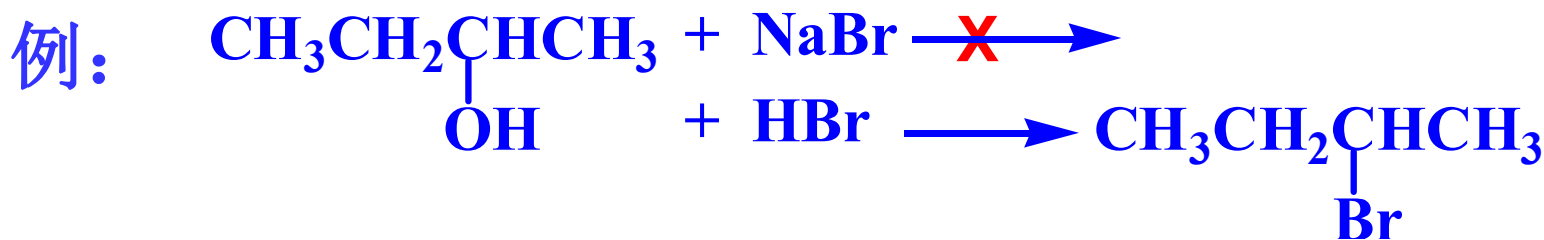
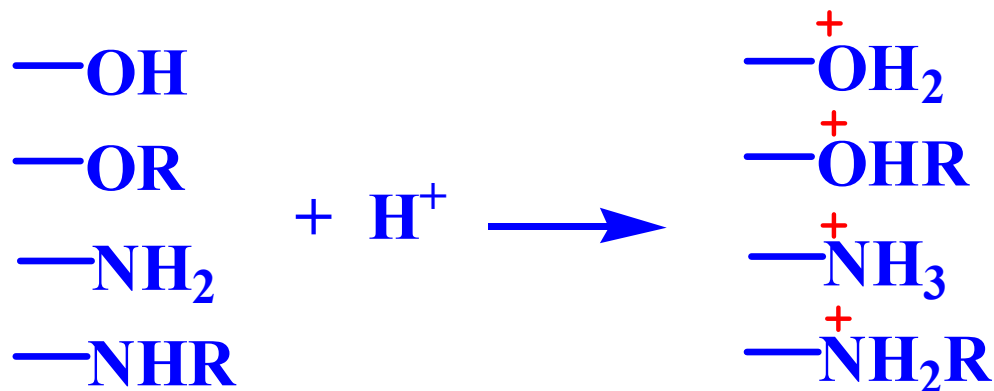
✓HX（除X=F）都是强酸，X-弱碱—稳定，易离去。

离去难易：I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > F<sup>-</sup>



X:	F	Cl	Br	I	OTs
相对速度:	10 <sup>-5</sup>	1	39	99	10 <sup>5</sup>

✓ **OH<sup>-</sup>, OR<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, NHR<sup>-</sup> 都是强碱, 不易离去; 变成共轭酸 → 易离去, 故在酸性条件下反应**



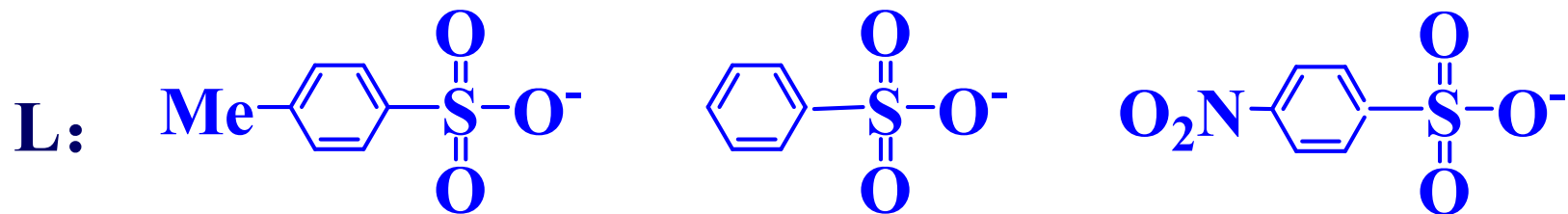
极弱的碱, 稳定, 很好的离去基团。

**-OH → oTs → 离去**

## 下列基团在亲核取代反应中相对离去速度：

L:            F     $\text{ONO}_2$     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

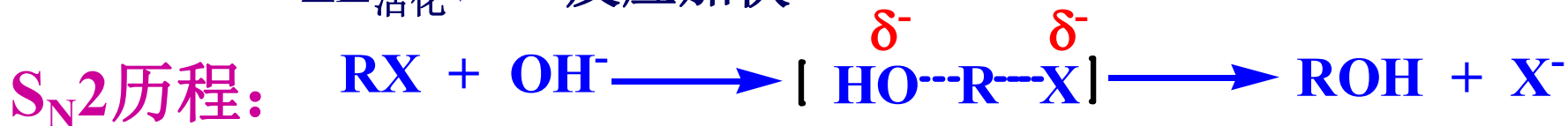
### 3、溶剂的影响



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



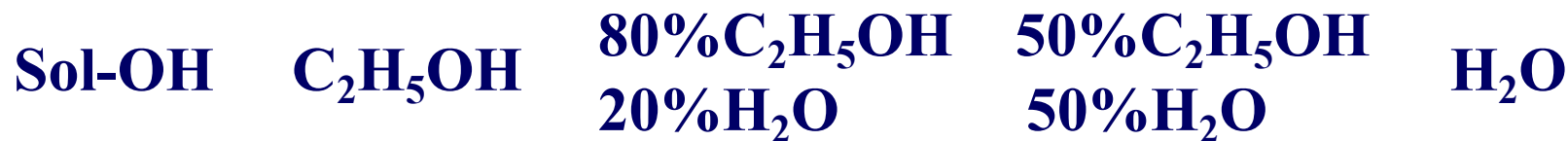
完整负电荷                  分散

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:

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

$S_N1$



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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

$S_N1$  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  $\left\{ \begin{array}{l} \text{都是提供一对电子与} \\ \text{正离子成键的物质} \end{array} \right.$   
碱性——与 $H^+$ 的亲合力

多数场合一致，但有时不一致：

一致の場合：

①. 试剂中的亲核原子相同：

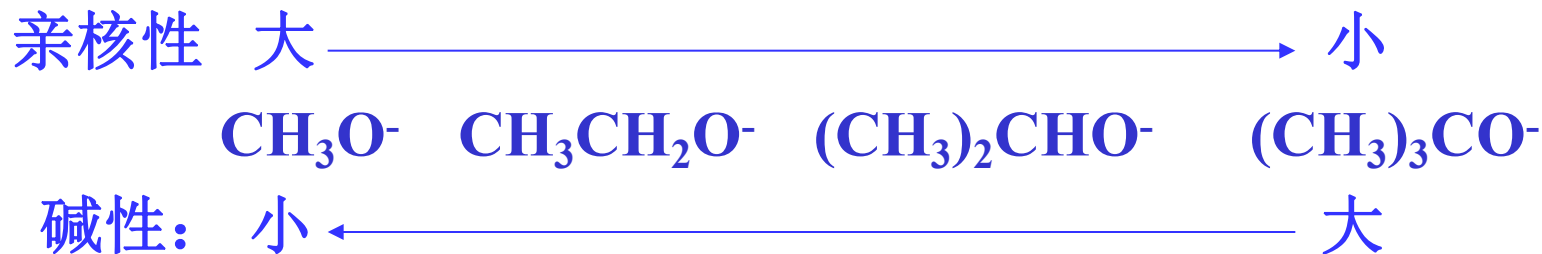


碱性 大  $\xrightarrow{\hspace{10em}}$  小  
亲核性

②. 同一周期的元素生成同类试剂



➤ 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 $\text{C}^+$ 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)

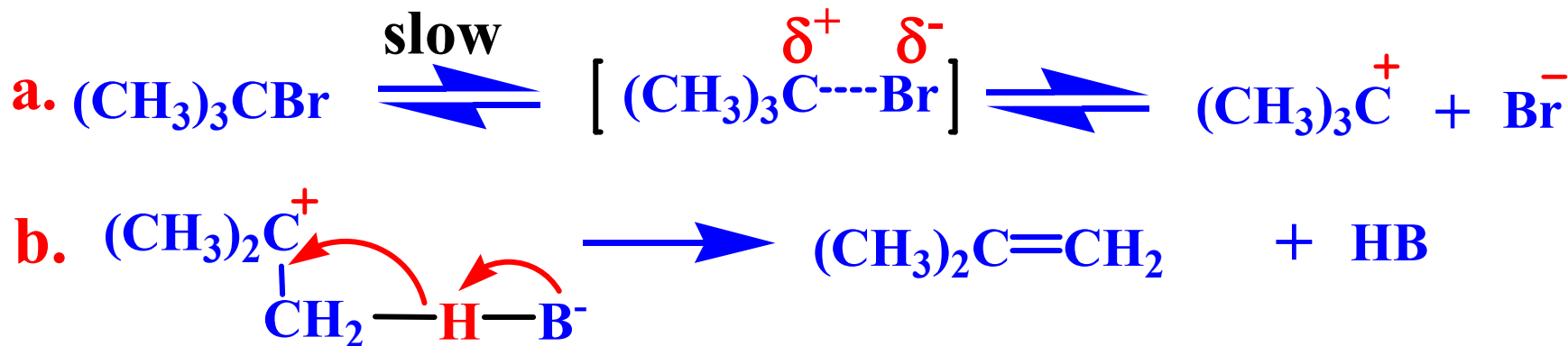
可极化性，也可认为与溶剂化作用有关  
因为，在非质子溶剂如DMF, DMSO中：



## 五、消去反应

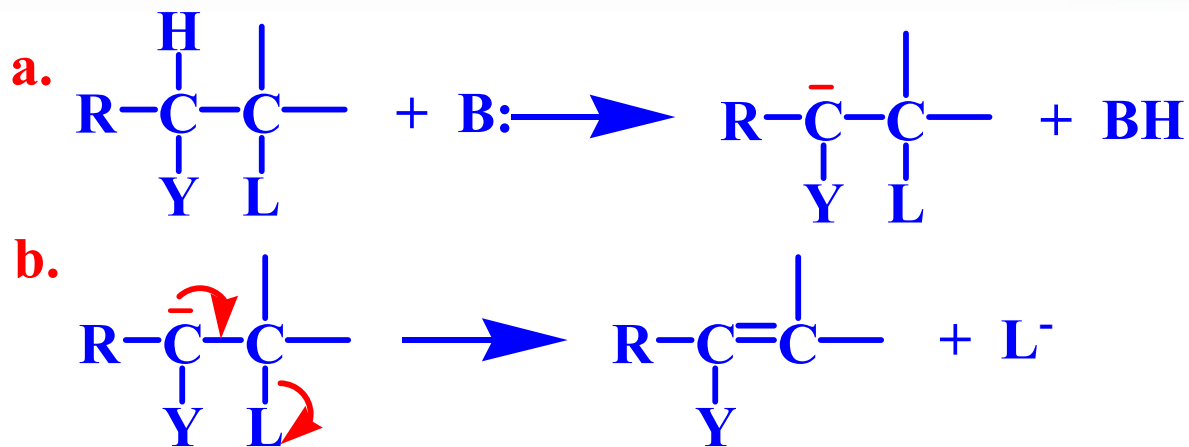
### (一)、消去反应的历程：

#### 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。

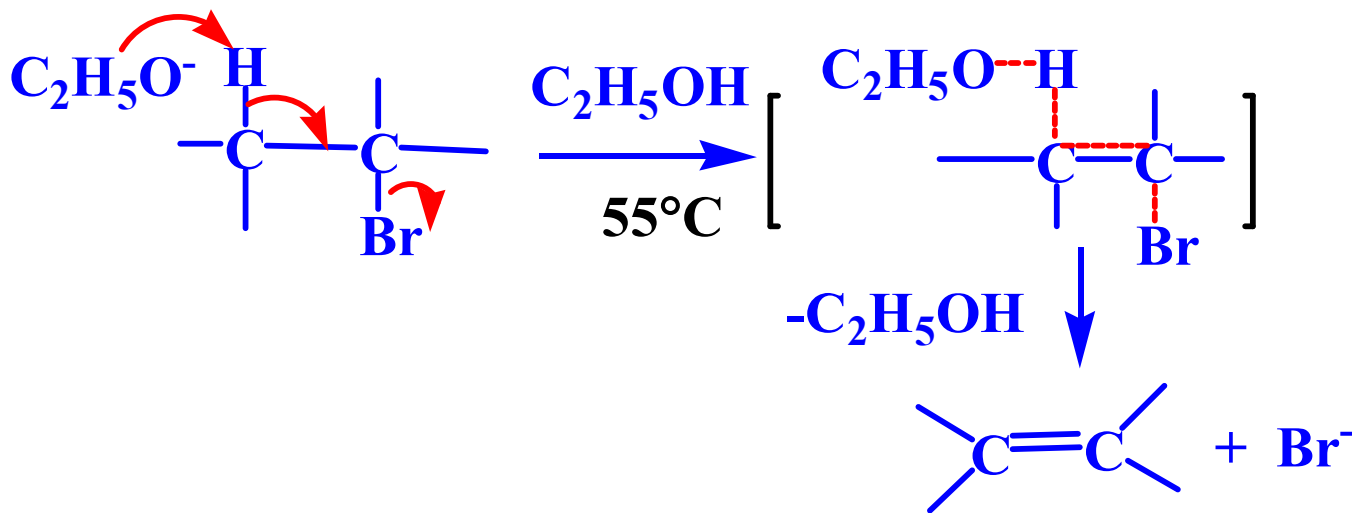
## 2. E1cb历程：



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: $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{R}'\text{CO}-$  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。

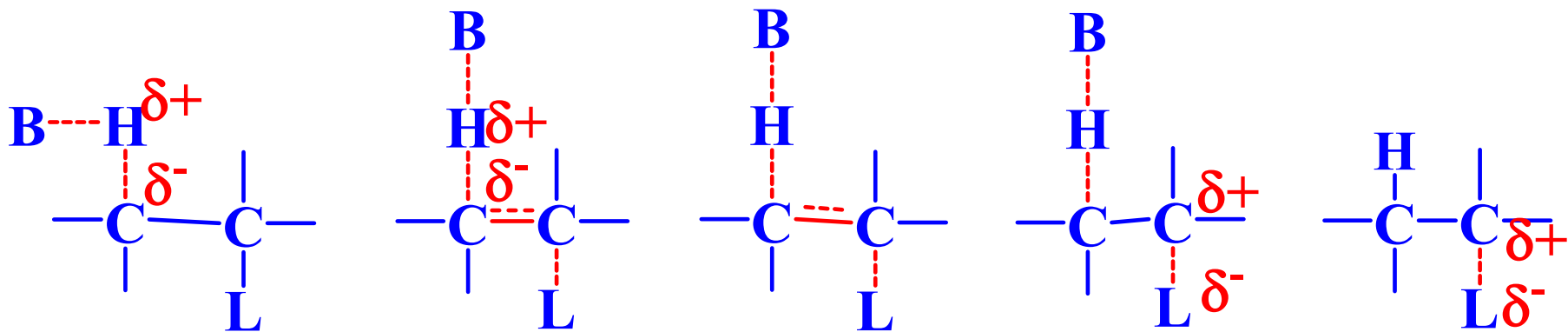
### 3. E2历程：



$v = k[\text{RBr}][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ —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

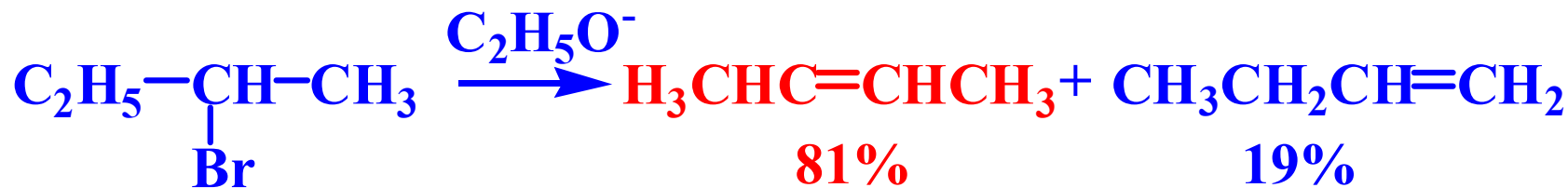
$\beta$ -C上有吸电子基，L难离去

1°, 2° 卤代烃

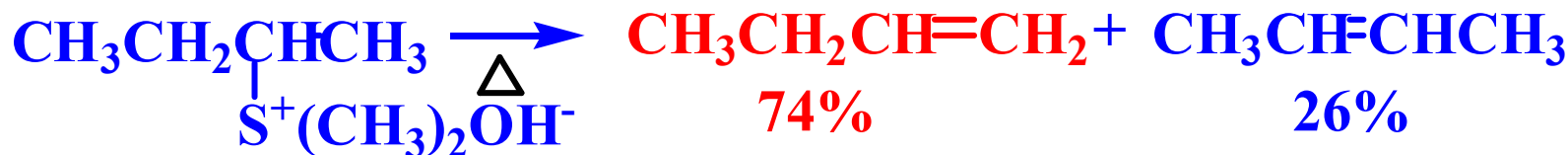
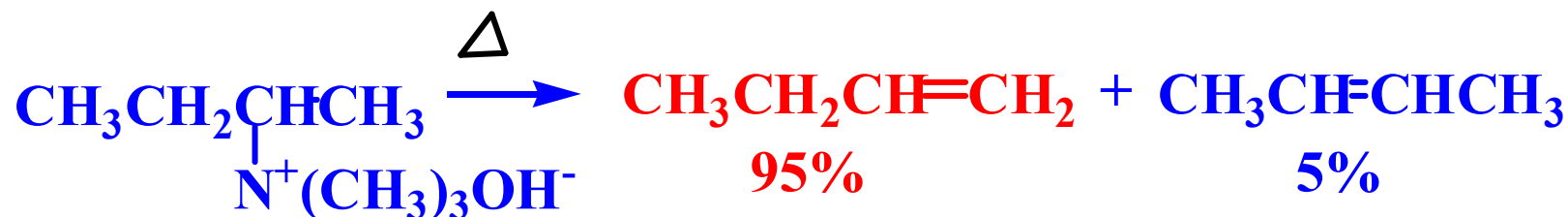
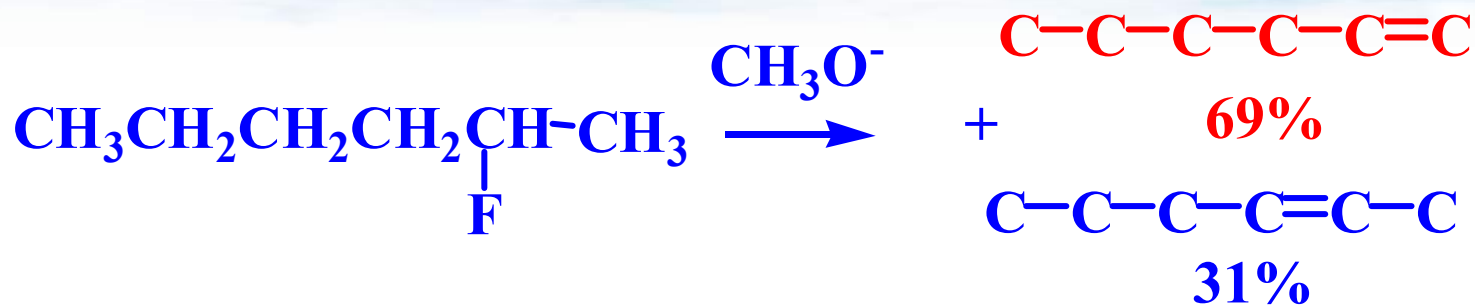
3° 卤代烃,  $\alpha$ -C有 +C、+I 效应取代基的 2° 卤代烃

## (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**

TS<sub>1</sub>控制速度，TS<sub>2</sub>控制产物取向；

生成的烯烃较稳定，TS<sub>2</sub>位能也较低，反应快 → 主产物

**E2 → S - 烯**      理由同上

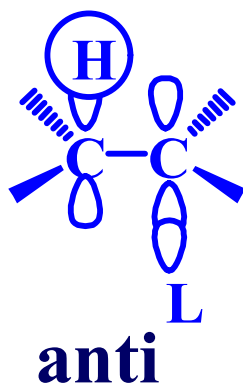
**E1cb → H - 烯**

E1cb历程经负碳离子中间体，  
烷基取代多的 $\beta$ - 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**

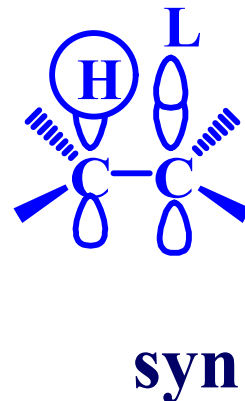
## (三).消除反应的立体化学:

**E2消除:** 要求形成中的 $\pi$ 键两端C原子上的p轨道平行、共平面—最大重叠

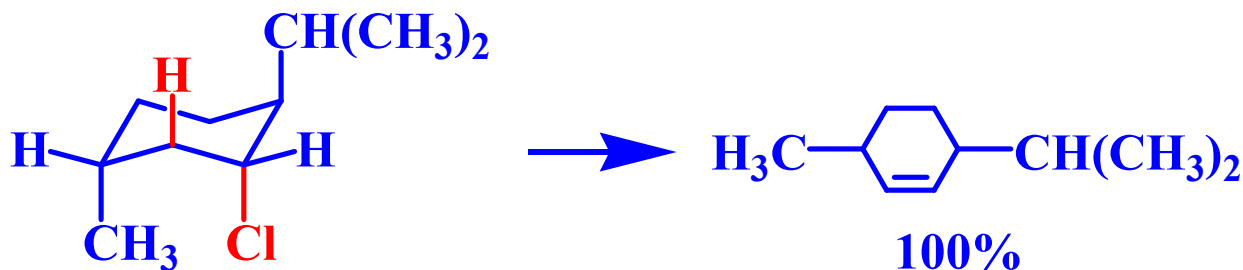
H 与 L 对位交叉  
能量最有利  
→ 反式消除:



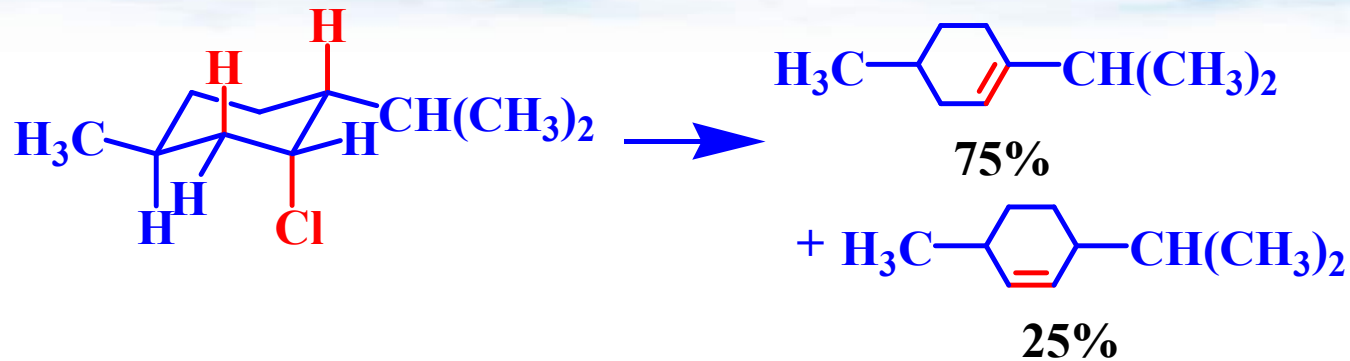
or



例:



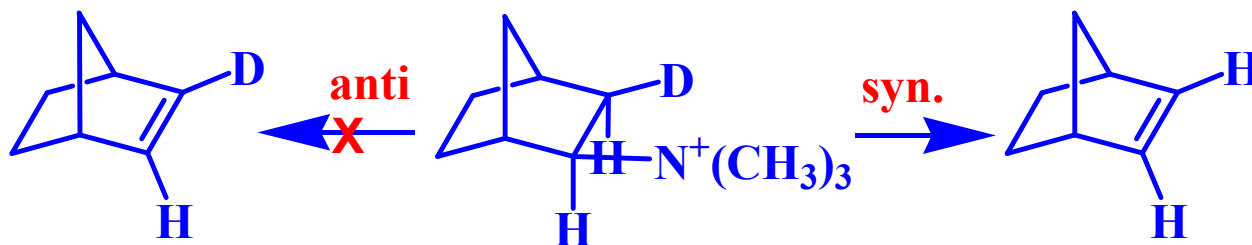
E2本应主要得到 S-烯，为满足反式消除  $\rightarrow$  H-烯。



两个β-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：



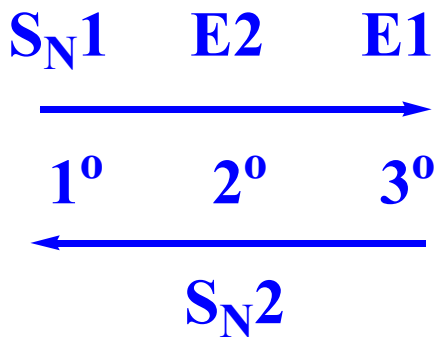
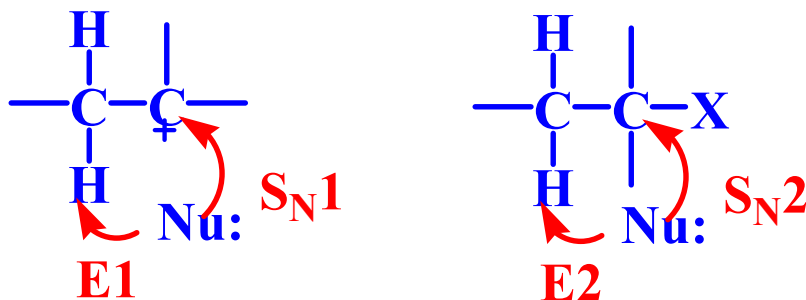
未得到

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  
 $3^\circ$ , 处于烯丙, 苄基  $\beta$ -位的  $2^\circ$  > 消除

## 2. 进攻试剂的影响

试剂亲核性强 → 取代

试剂碱性强 → 消除

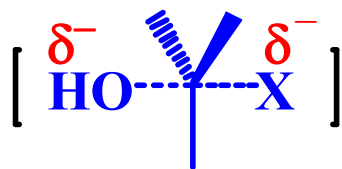
碱性



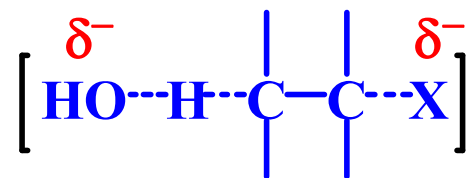
选择大体积的强碱  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ ，——有利于消除

选择亲核性强的弱碱， $\text{I}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ——有利于取代

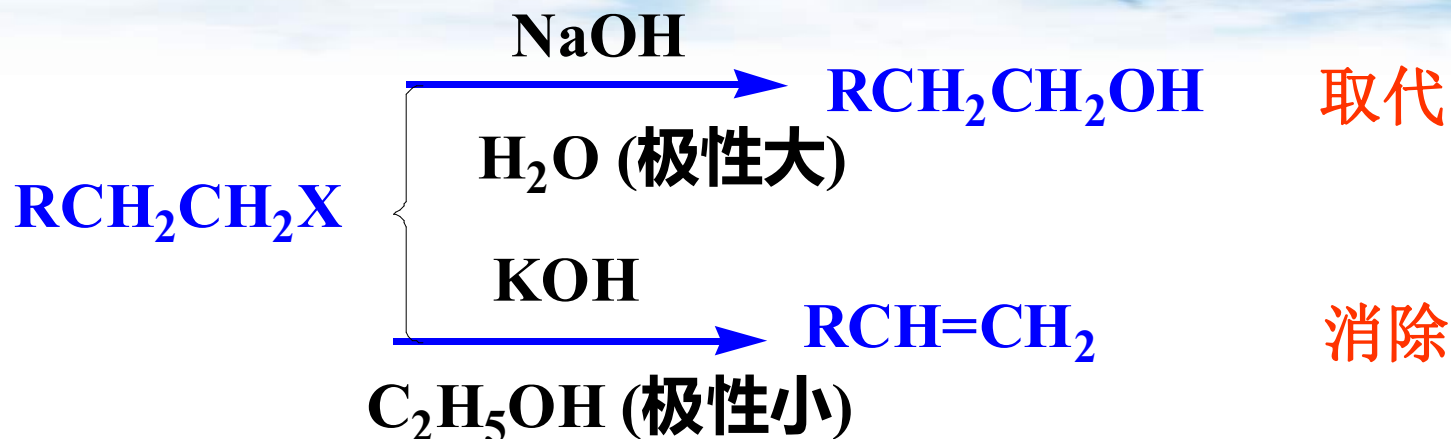
## 3. 溶剂的影响



$\text{S}_{\text{N}}2$ 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