

有机化学

Organic Chemistry

第七章 卤代烃

主讲人：姜 兵

E-mail: jbin@mail.ustc.edu.cn

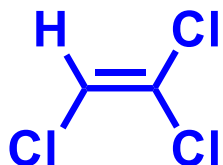
班 级：应用化学181班

Organohalides

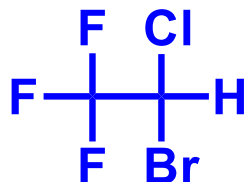


The gases released during volcanic eruptions contain large amounts of organohalides, including chloromethane, chloroform, dichlorodifluoromethane, and many others.

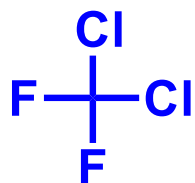
Halogen-Substituted Organic Compounds



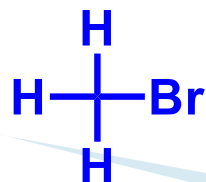
Trichloroethylene
(a solvent)



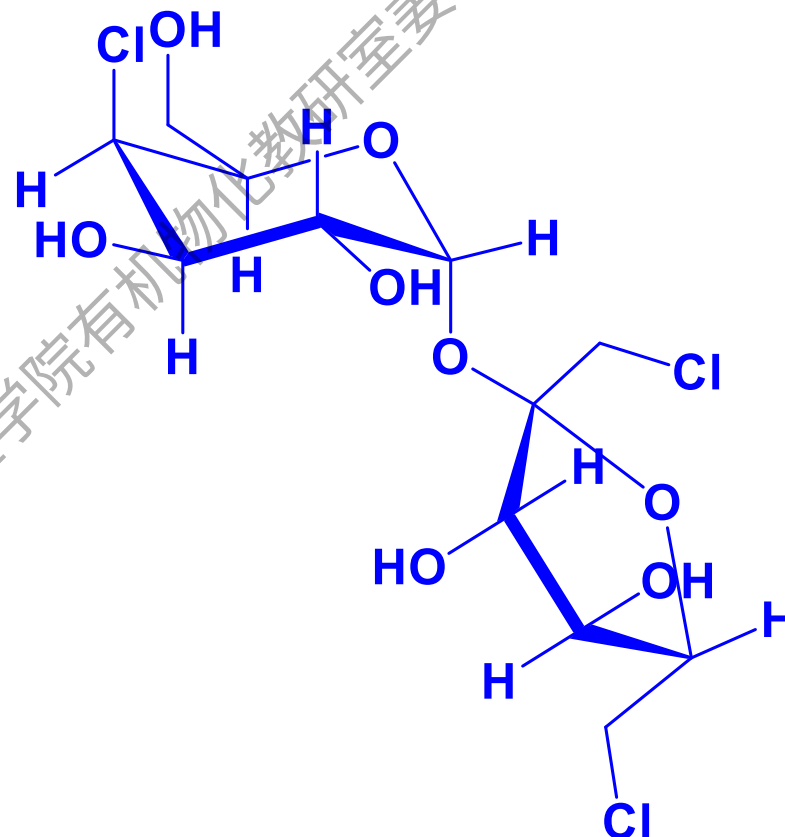
Halothane
(an inhaled anesthetic)



Dichlorodifluoromethane
(a refrigerant)



Bromomethane
(a fumigant)



Sucralose is about 600 times as sweet as sucrose, so only 1 mg is equivalent to an entire teaspoon of table sugar.

第一节 卤代烃的分类

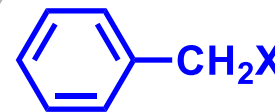
➤ 按烃基的结构分类



饱和卤代烃



不饱和卤代烃

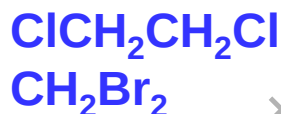


芳香卤代烃

➤ 按卤素数目分类



一卤代烃



二卤代烃

连二卤代烃
偕二卤代烃



氯仿

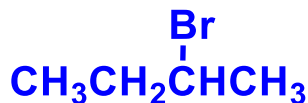
三卤代烃

➤ 按卤素连接的碳原子分类



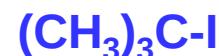
一级卤代烷

伯卤代烷



二级卤代烷

仲卤代烷



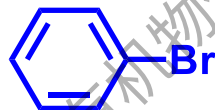
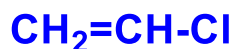
三级卤代烷

叔卤代烷

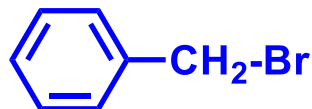
卤代烃的分类

不饱和和卤代烃

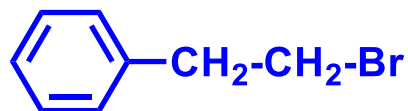
乙烯型、芳基型卤代烃：**C-X键稳定难去卤**



烯丙基型、苄基型：**C-X键活泼易去卤**



隔离型卤代烯、卤代芳烃：**C-X键活泼性居中**



第二节 卤代烃的命名

➤ 普通命名法（适用于简单的卤代烃）

以烃为母体，卤素为取代基，或根据分子中的烷基命名，称为**卤代某烃**或**某基卤**。



溴甲烷



溴乙烯



溴苯



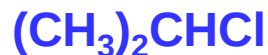
三氯甲烷



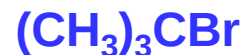
烯丙基溴



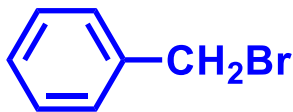
正丙基氯



异丙基氯



叔丁基溴



苄基溴

卤代烃的命名

➤ 系统命名法（适用于复杂的卤代烃）

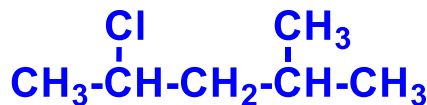
卤代烷烃

原则： 卤素永远看做取代基，命名与一般烃类相同；

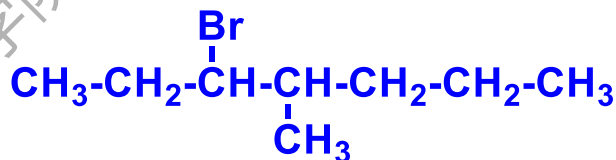
主链： 选择最长碳链作为主链，称“某烷”；

编号： 支链和卤原子均作为取代基，从靠近取代基的一侧编号，如果两侧编号相同，同样遵循最低系列原则；

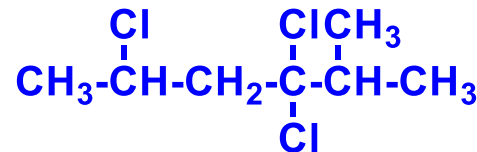
书写： 按取代基的英文首字母顺序依次列出。



2-氯-4-甲基戊烷



3-溴-4-甲基庚烷



3,3,5-三氯-2-甲基己烷

卤代烃的命名

➤ 系统命名法（适用于复杂的卤代烃）

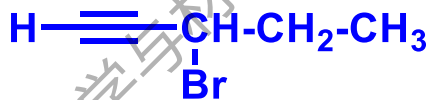
卤代烯烃或炔烃

主链：通常以相应的烯烃或炔烃作为**主链**，**卤原子为取代基**；

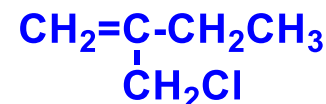
编号：要使**双键和三键的位次最小**。



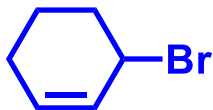
2-氯丁-1-烯



3-溴戊-1-炔



2-氯甲基丁-1-烯



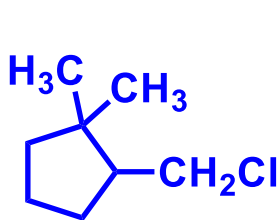
3-溴环己烯

卤代烃的命名

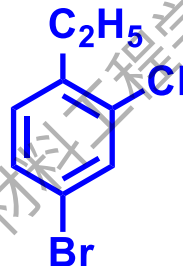
➤ 系统命名法（适用于复杂的卤代烃）

卤代脂环烃和卤代芳香烃

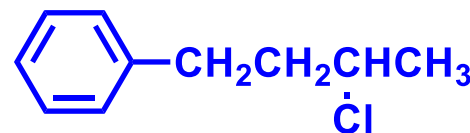
规则： 分别以脂环烃和芳香烃为母体，把卤原子作取代基，遵循脂环烃和芳香烃的编号原则。



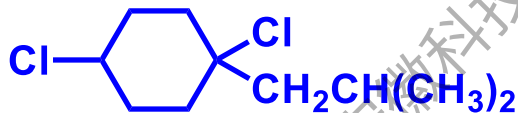
2-氯甲基-1,1-二甲基环戊烷



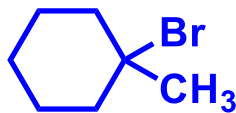
4-溴-2-氯-1-乙基苯



(3-氯丁基)苯

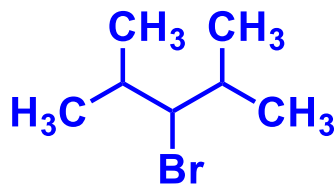


1,4-二氯-1-(2-甲基丙基)环己烷

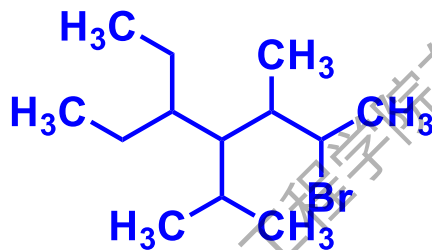


1-溴-1-甲基环己烷

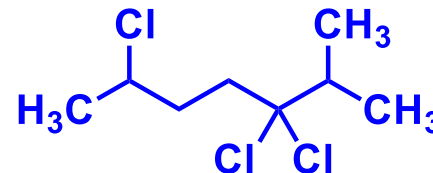
请给下列化合物命名：



3-溴-2,4-二甲基戊烷



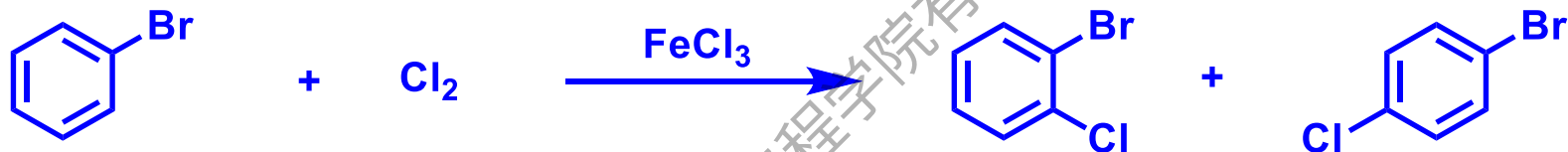
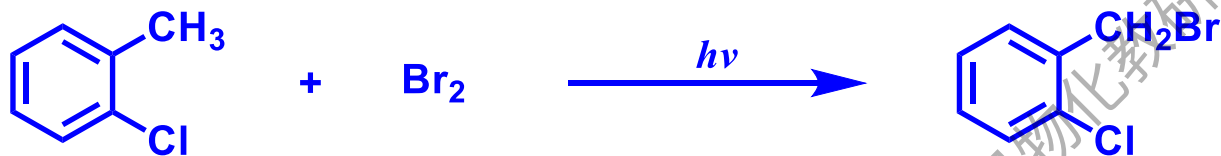
2-溴-5-乙基-4-异丙基-3-甲基庚烷



3,3,6-三氯-2-甲基庚烷

第三节 卤代烃的制备方法

➤ 烃的卤代



➤ 由不饱和烃制备



卤代烃的制备方法

➤ 由醇制备



➤ 卤原子交换反应



➤ 多卤代烃部分脱卤化氢



第四节 卤代烃的物理性质

➤ 沸点

卤代烃的沸点比相应的烃高。卤代烃的沸点随着分子中碳原子数的增加而升高。烃基相同的卤代烃，沸点次序为：碘代烃 > 溴代烃 > 氯代烃 > 氟代烃；卤原子越多，沸点越高。

➤ 溶解性

均不溶于水，溶于有机溶剂，某些卤代烃本身就是良好的溶剂。

➤ 相对密度

相同烃基：碘代烃 > 溴代烃 > 氯代烃 > 氟代烃；
单卤代烃：R-F & R-Cl $d < 1$ ；R-Br & R-I $d > 1$ ；
相同卤素：随碳原子数的增加而下降；
多卤代烃： $d > 1$ ，随卤原子数的增加升高。

➤ 偶极矩—碳卤键极性较弱

相同烃基：氟代烃 > 氯代烃 > 溴代烃 > 碘代烃

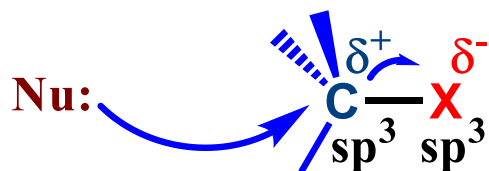
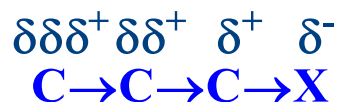
第五节 卤代烃的化学性质

饱和卤代烃的通式

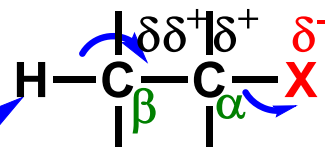


碳卤键的特点

σ 电子的偏移



B:



诱导效应：在分子中引进一个原子或原子团后。可使分子中电子云密度分布发生变化，而这种变化不但发生在直接相连部分，也可以影响到不直接相连部分。这种因某原子或基团的极性， σ 键电子沿着原子链向某一方向移动的效应称为**诱导效应**。

碳卤键的键长

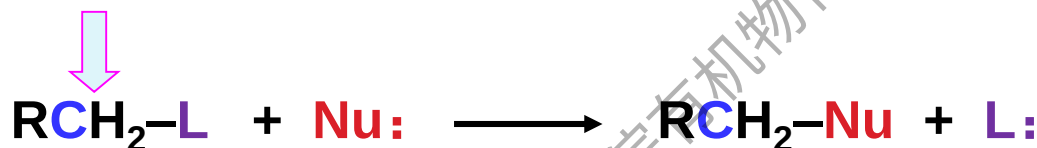
C-H	C-F	C-C	C-Cl	C-Br	C-I	
110	139	154	176	194	214	(pm)

断裂难易和反应活性：C-I > C-Br > C-Cl > C-F

亲核取代反应(nucleophilic substitution)

亲核取代反应(S_N): 有机化合物分子中的原子或原子团被亲核试剂取代的反应

中心碳原子



底物

亲核试剂

产物

离去基团

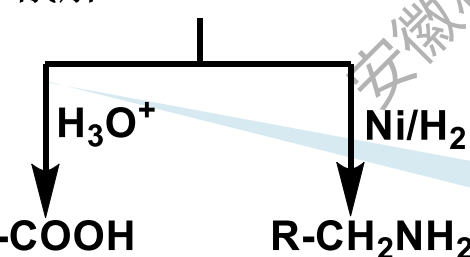
受进攻的对象

一般是负离子或孤对电子的中性分子

R-X 一般为伯卤代烃

醇解 $\text{R-O-R}' + \text{NaX}$

氰解 $\text{R-CN} + \text{NaX}$



R'-ONa

NaCN

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \Delta$

R-X

AT NaI

R-I 交换

$\text{NaOH/H}_2\text{O}$

Δ

$\text{R-OH} + \text{NaX}$ 水解

NH_3

$\text{R-NH}_2 + \text{NaX}$ 胺解

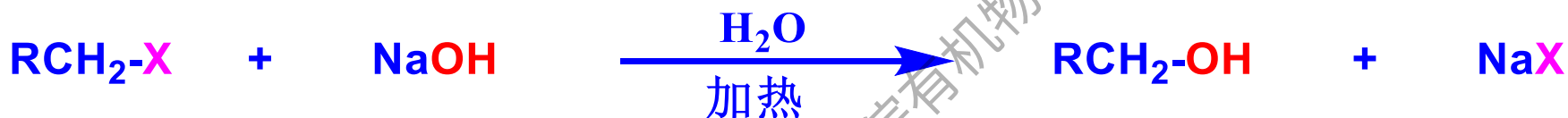
AgNO_3

$\text{R-ONO}_2 + \text{AgX}$ 鉴定

亲核取代反应(nucleophilic substitution)

➤ 卤原子被羟基取代（水解）——用强碱的水溶液共热

制备复杂醇



注意：

一般伯卤代烷及某些仲卤代烷水解时生成相应的醇。
叔卤代烷及大多数仲卤代烷水解时，主要发生消除反应而得到烯烃。

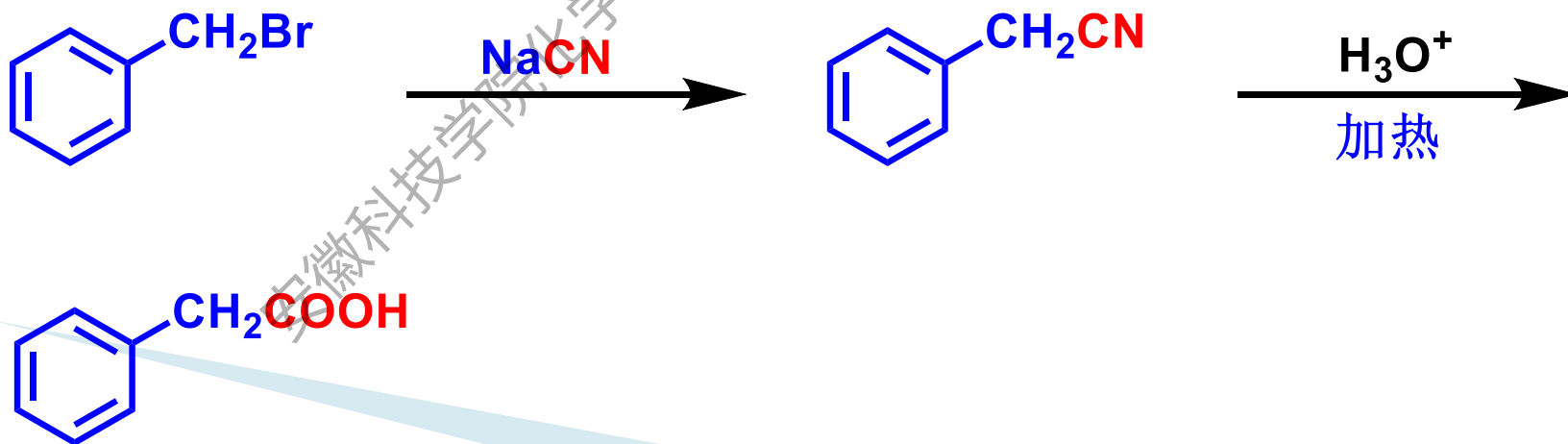
亲核取代反应(nucleophilic substitution)

➤ 卤原子被氰基取代（氰解）——可增加一个碳原子



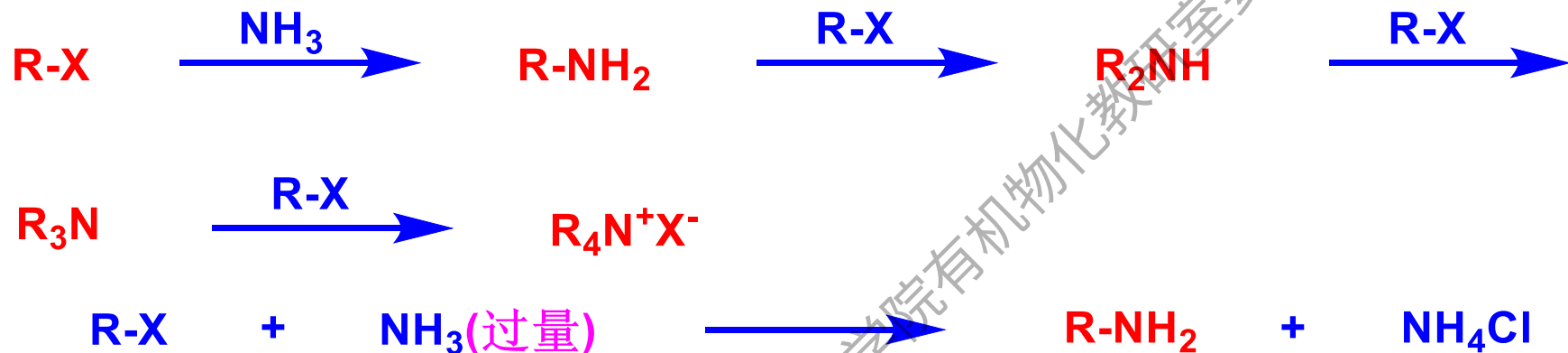
R-X: 一般为伯和仲卤代烃

注意: -CN可进一步转化为-COOH/-CH₂NH₂/CONH₂等



亲核取代反应(nucleophilic substitution)

➤ 卤原子被氨基取代（氨解）



➤ 卤原子被烷氧基取代(醇解)——生成醚



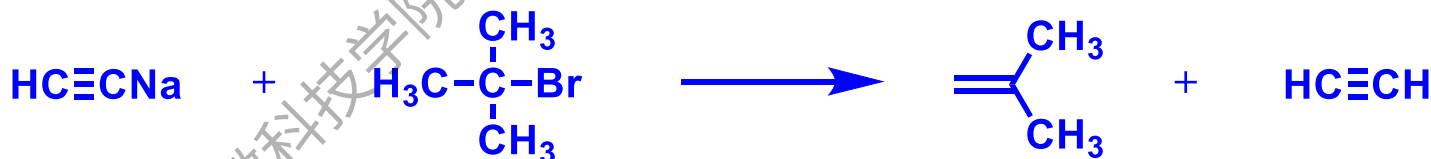
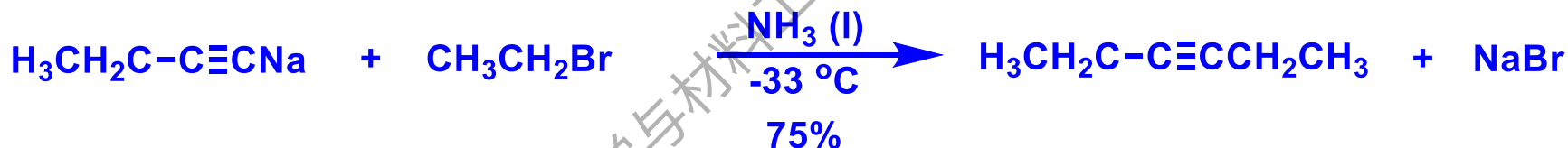
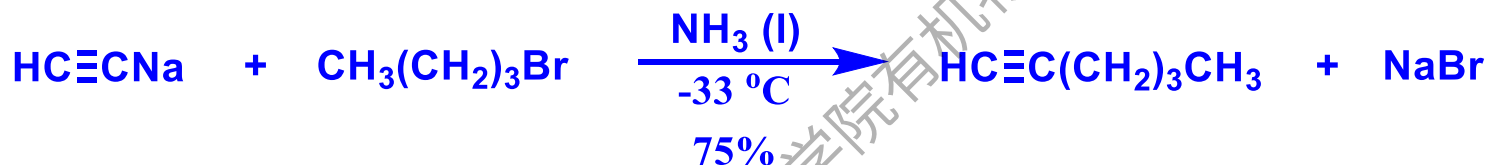
R-X: 一般为卤代甲烷和伯卤代烷

注意: 此反应常用来合成不对称醚类化合物——威廉姆森(Williamson)醚合成法

活性顺序: $\text{R-I} > \text{R-Br} > \text{R-Cl} \gg \text{R-F}$

亲核取代反应(nucleophilic substitution)

➤ 金属炔化物的亲核取代反应（复习）

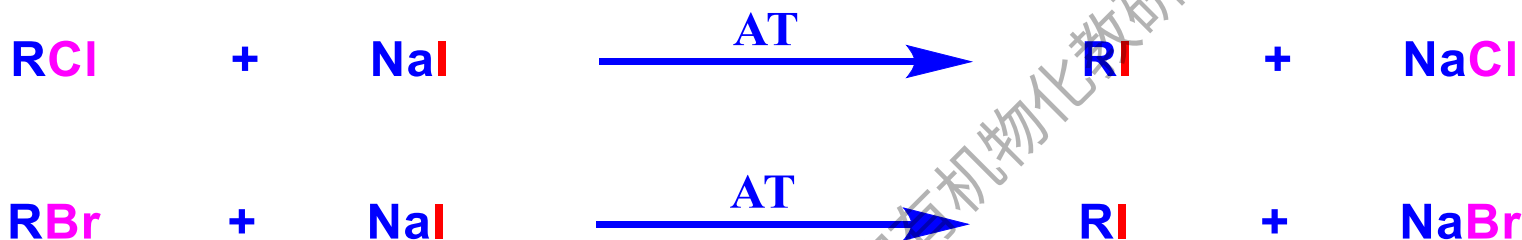


R-X: 一般为卤代甲烷和伯卤代烷

特点: 合成炔烃——增长碳链

亲核取代反应(nucleophilic substitution)

➤ 卤原子交换反应——与NaI的丙酮溶液反应



原因：NaI溶于丙酮，NaBr和NaCl不溶于丙酮。

➤ 卤原子被硝酸根取代（有卤化银沉淀生成）——与AgNO₃的醇溶液反应，用于卤代烃的鉴别。



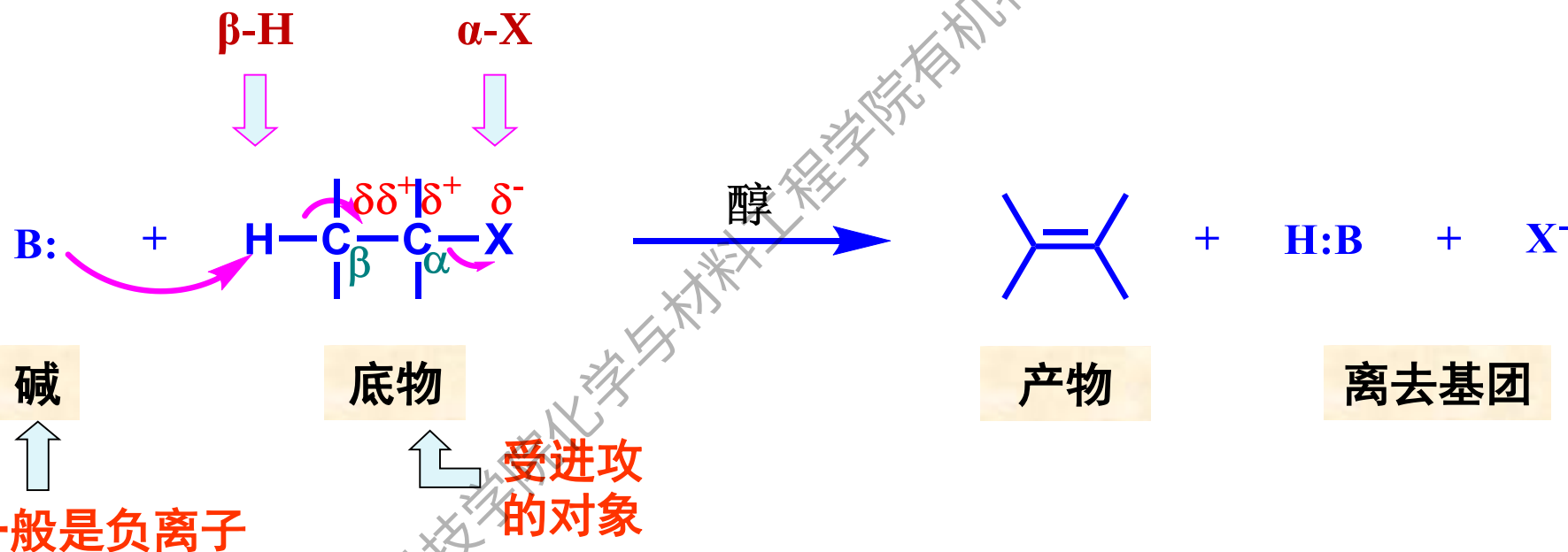
卤代烃的反应活性为：R-I > R-Br > R-Cl；叔卤代烃 > 仲卤代烃 > 伯卤代烃

室温下沉淀

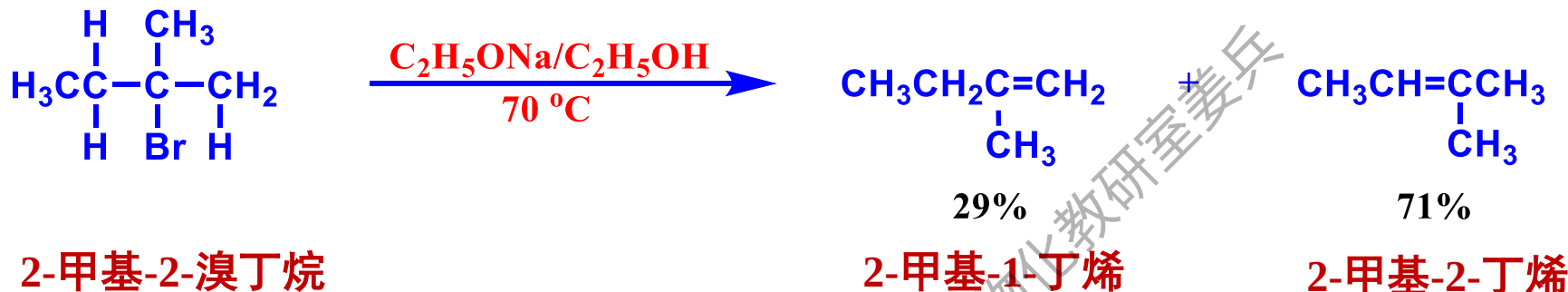
加热才能沉淀

消除反应（1,2或 β -消除反应）

卤代烷的消除反应：卤代烷在强碱作用下失去一分子卤化氢，生成稀烃的反应（注意： β 位无氢不能发生消除反应）



消除反应（1,2或β-消除反应）

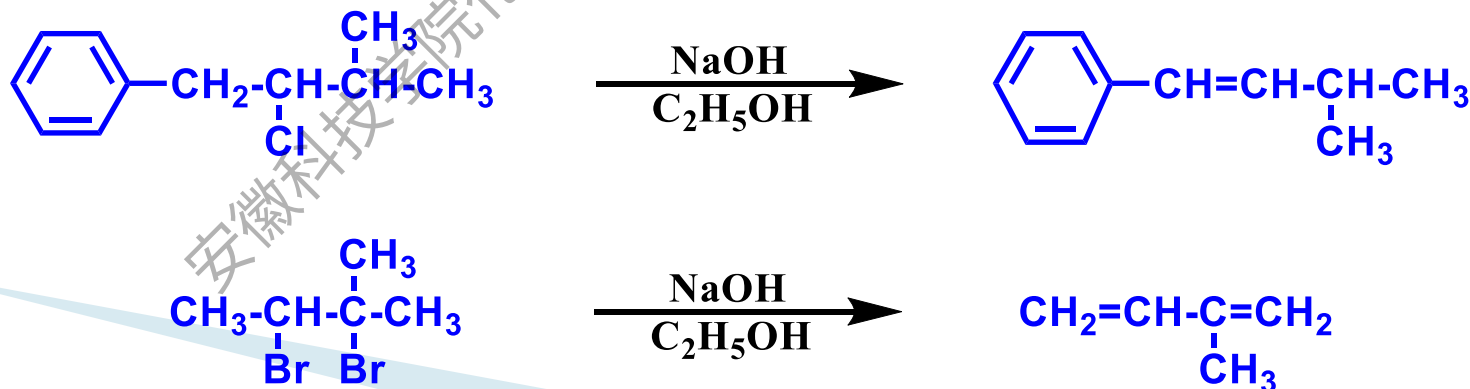


区域性选择：一卤代烷的脱氢卤反应中，从哪个β碳原子脱去氢原子是有所选择的，这种选择性称之为区域选择性。

查依采夫(Saytzeff)规则：

- ① 从含氢最少的β碳原子上脱去氢原子生成的烯烃的量最多；
- ② 主要产物是双键上烷基取代基最多的烯烃。

如能则优先生成共轭体系，可不遵守查依采夫规则：

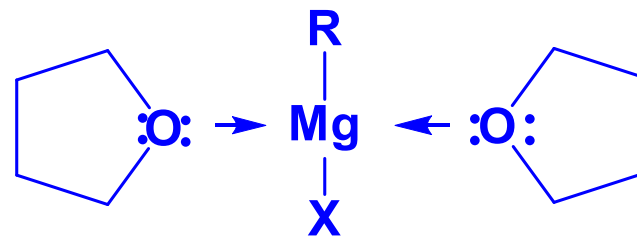
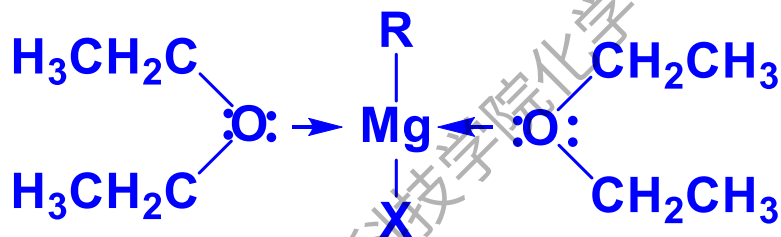
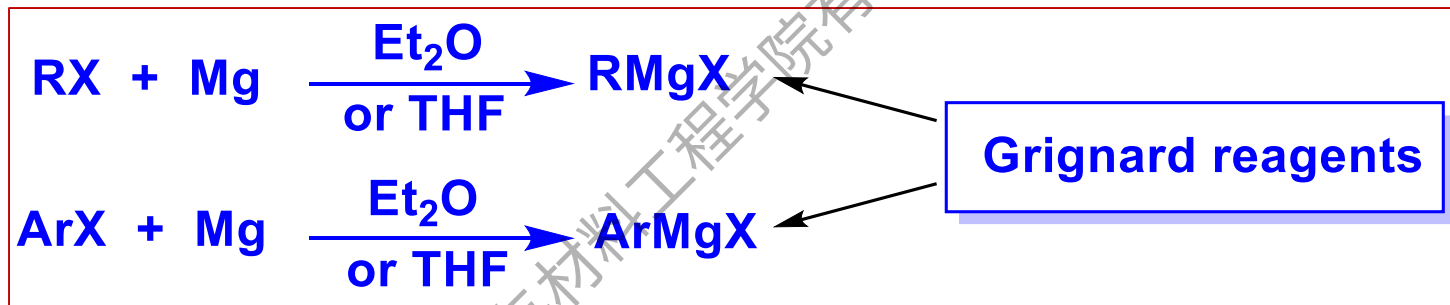


有机金属化合物

金属与碳直接相连的一类化合物称为**有机金属化合物**。

有机镁化合物

卤代烷与镁在无水乙醚/THF中制备格氏试剂：

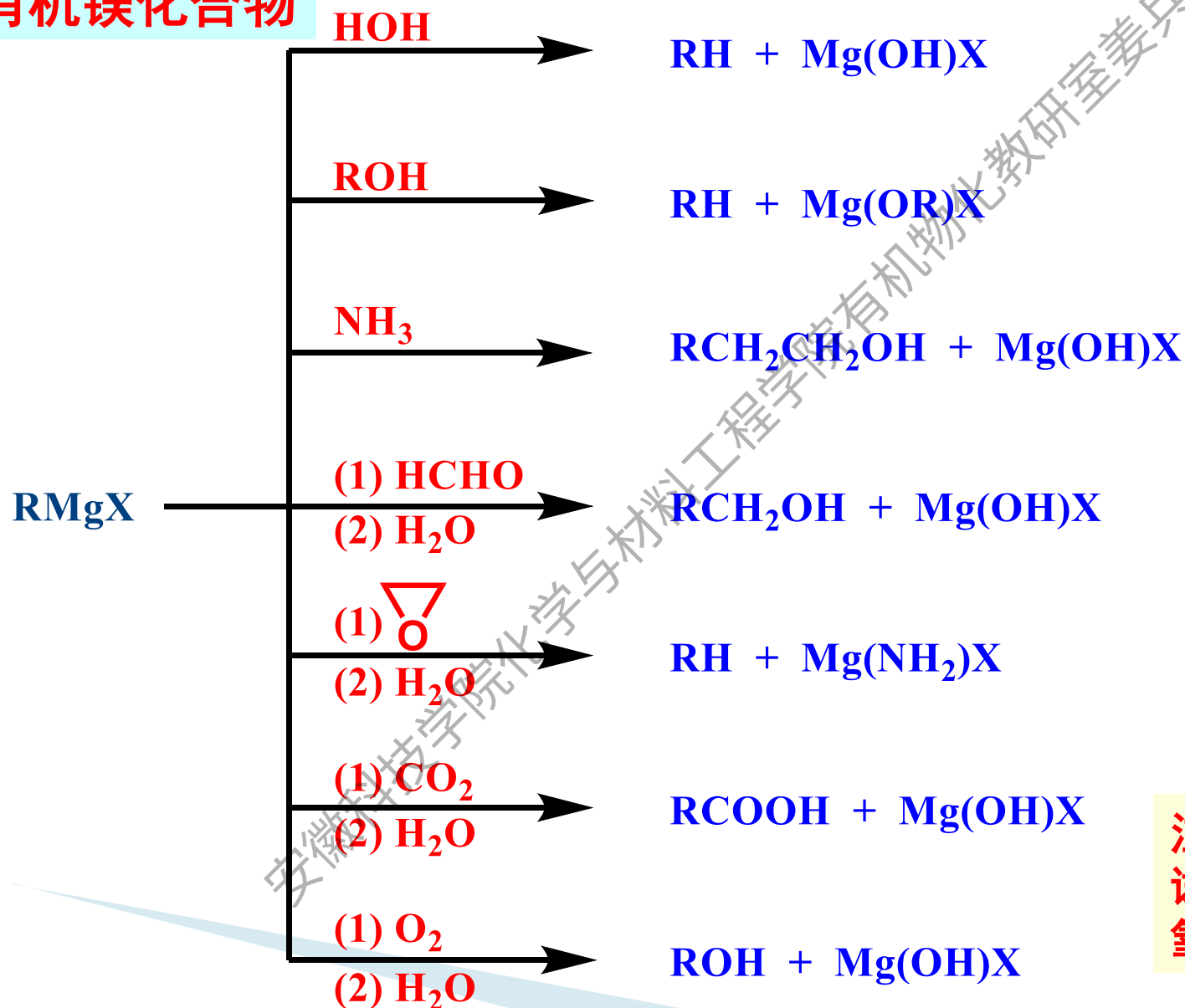


络合物的生成，能溶于乙醚，且使有机镁化合物更稳定。

卤代烃的反应活性为： $\text{R-I} > \text{R-Br} > \text{R-Cl} \gg \text{R-F}$ ； $\text{R-X} > \text{Ar-X}$

有机金属化合物

有机镁化合物



注意：制格氏试剂需无水无氧（氮气保护）

有机金属化合物——用途

➤ 与卤代烃作用——增长碳链

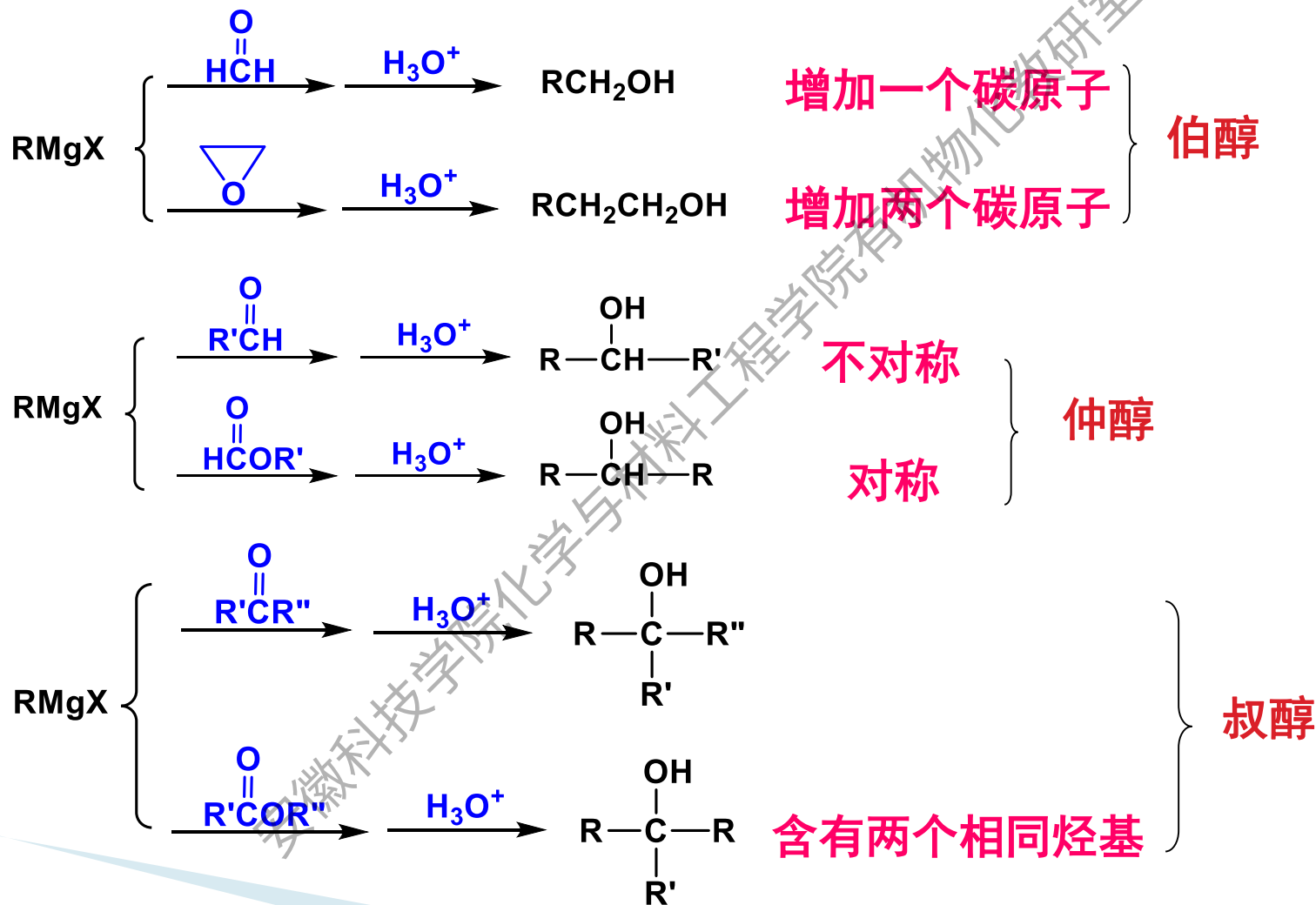


➤ 与环氧乙烷作用——得到增加两个碳的伯醇



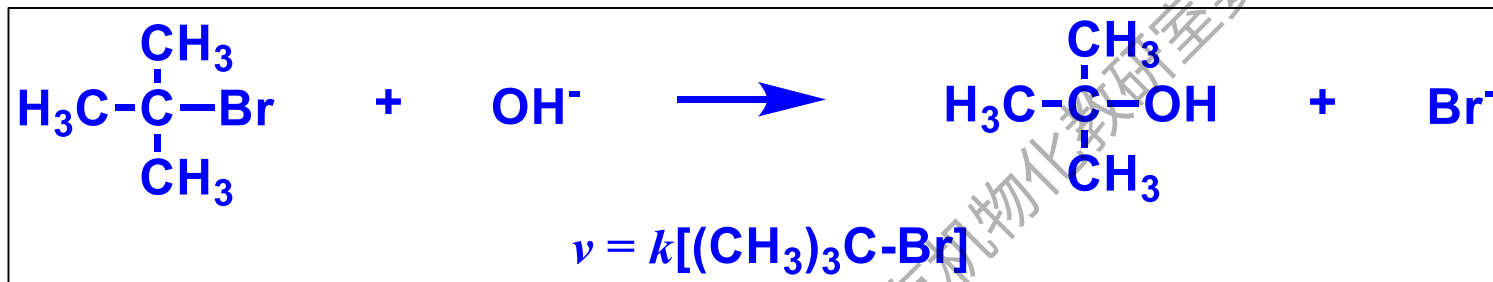
有机金属化合物——用途

➤ 格氏试剂与不同的醛酮作用——可以生成不同类型的醇

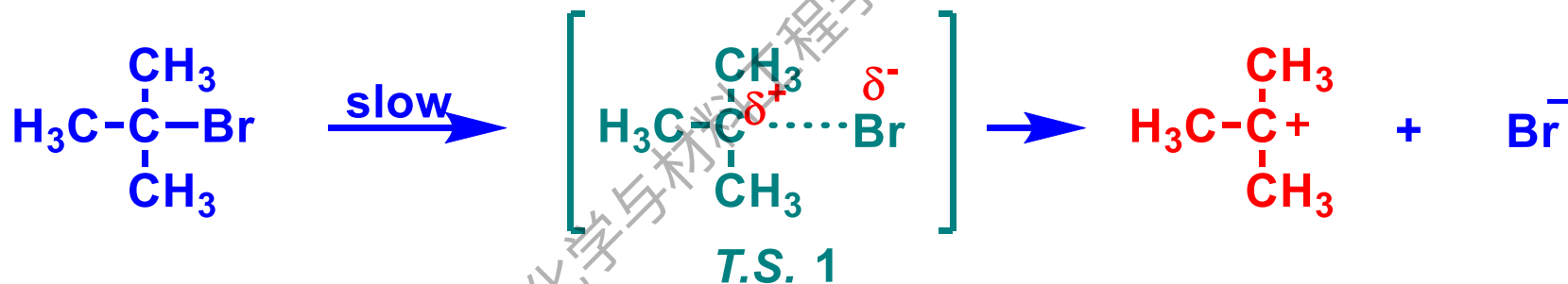


第六节 亲核取代反应机理

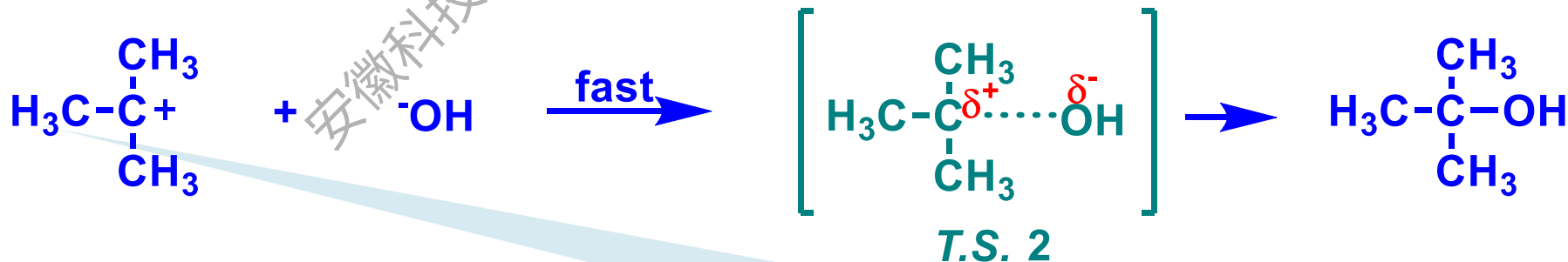
➤ 单分子亲核取代反应 (S_N1) 反应的机理



第一步:

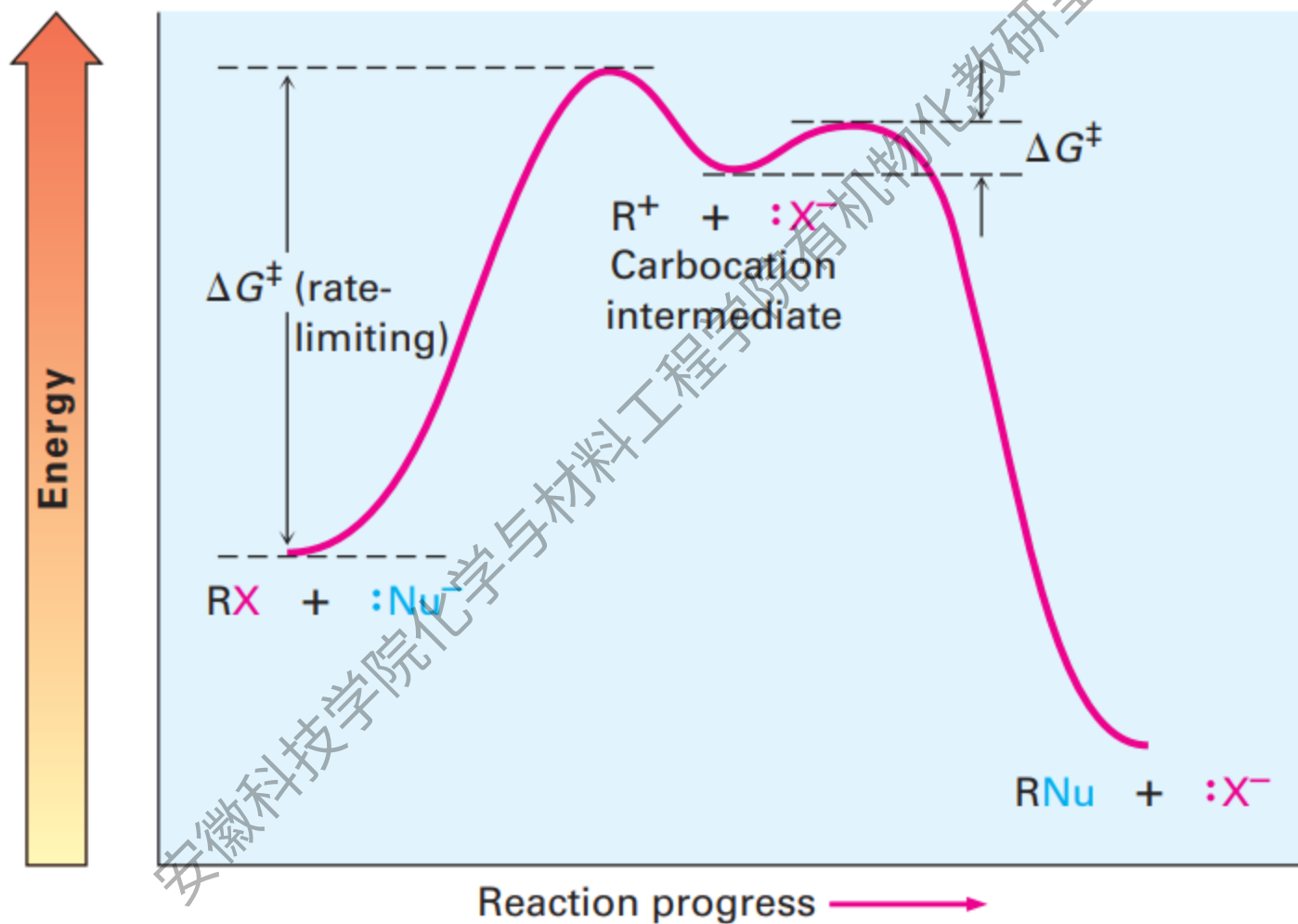


第二步:



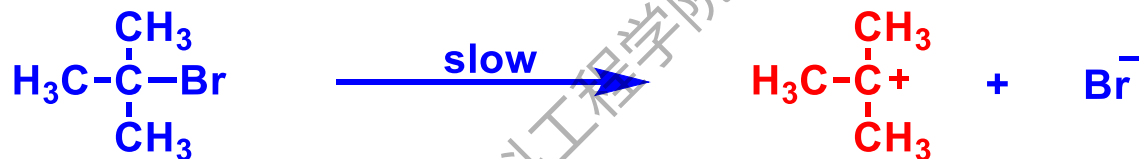
单分子亲核取代反应 (S_N1) 的机理

➤ An energy diagram for an S_N1 reaction

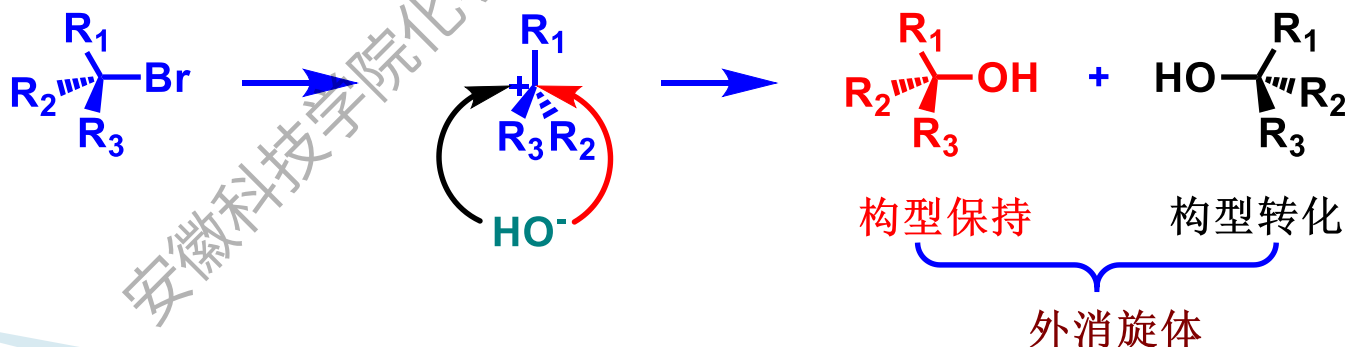


单分子亲核取代反应 (S_N1) 反应的特点

★ 为分步反应，只与卤代烃的浓度有关，而与亲核试剂的浓度无关。 $v = k \cdot c[(CH_3)_3CBr]$



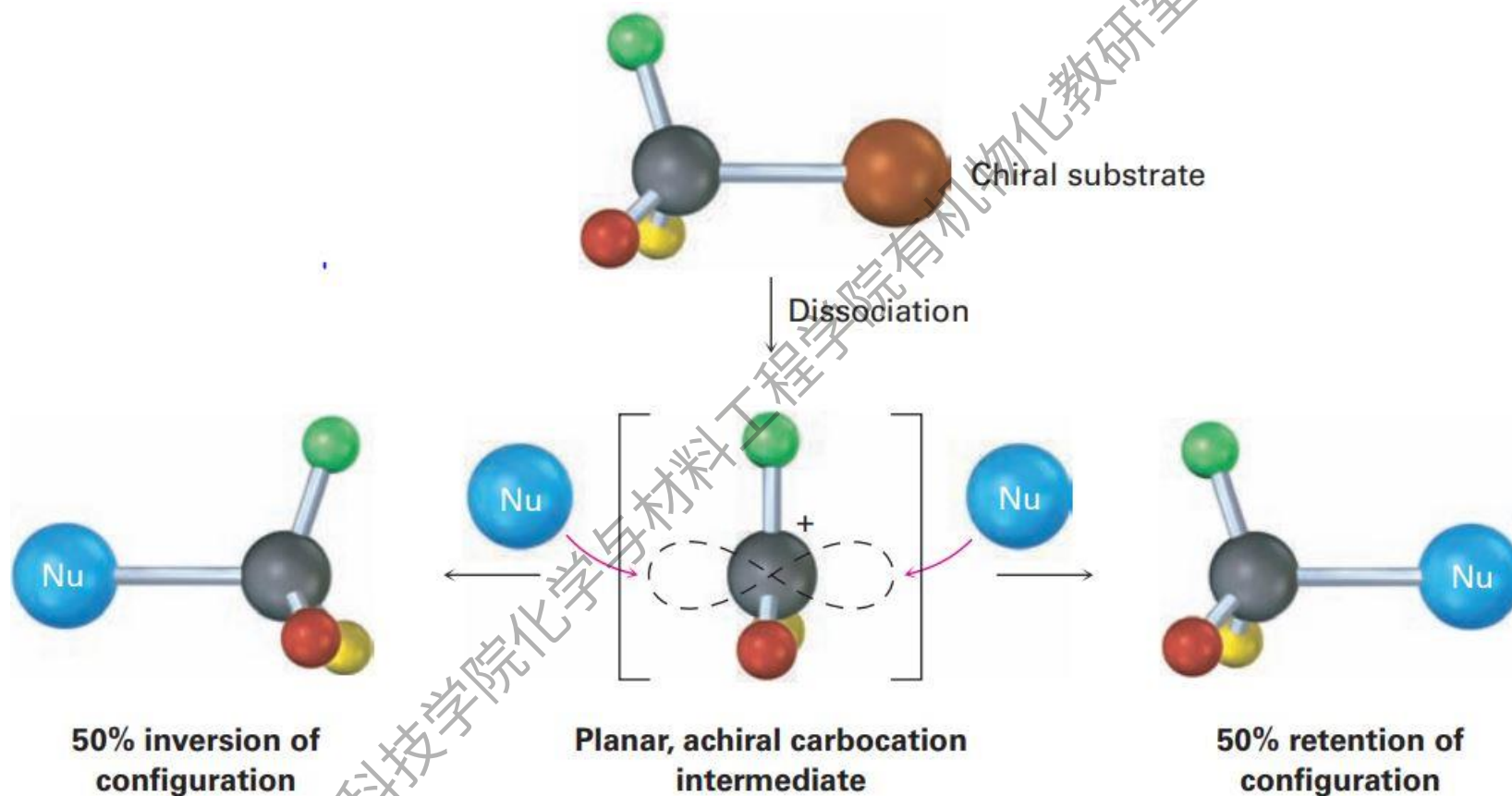
★ 构型发生外消旋，即产物为外消旋体。



思考：为什么实际上部分外消旋化？

单分子亲核取代反应 (S_N1) 反应的特点

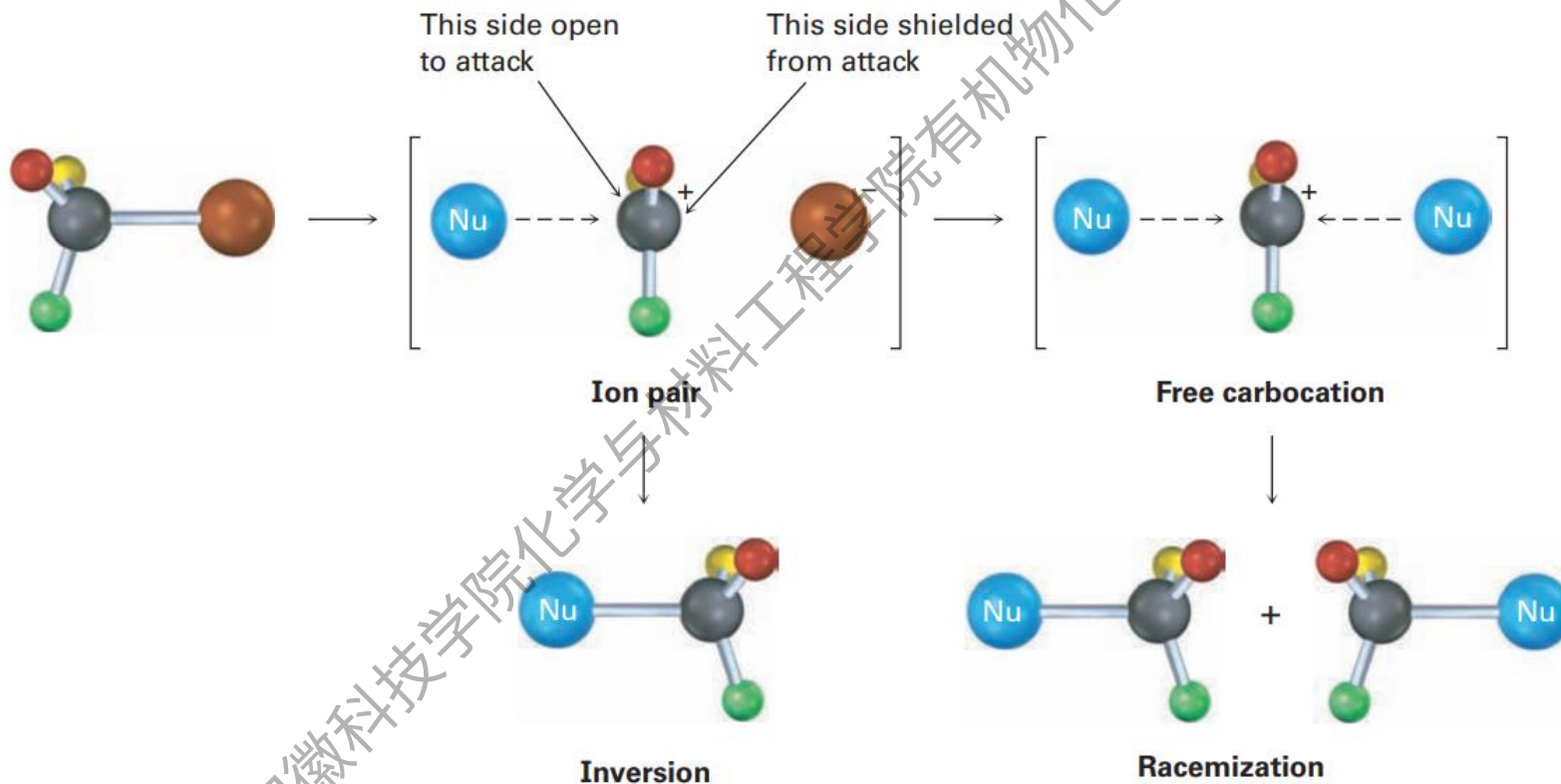
➤ Stereochemistry of the S_N1 reaction



单分子亲核取代反应 (S_N1) 反应的特点

➤ Ion pairs in an S_N1 reaction.

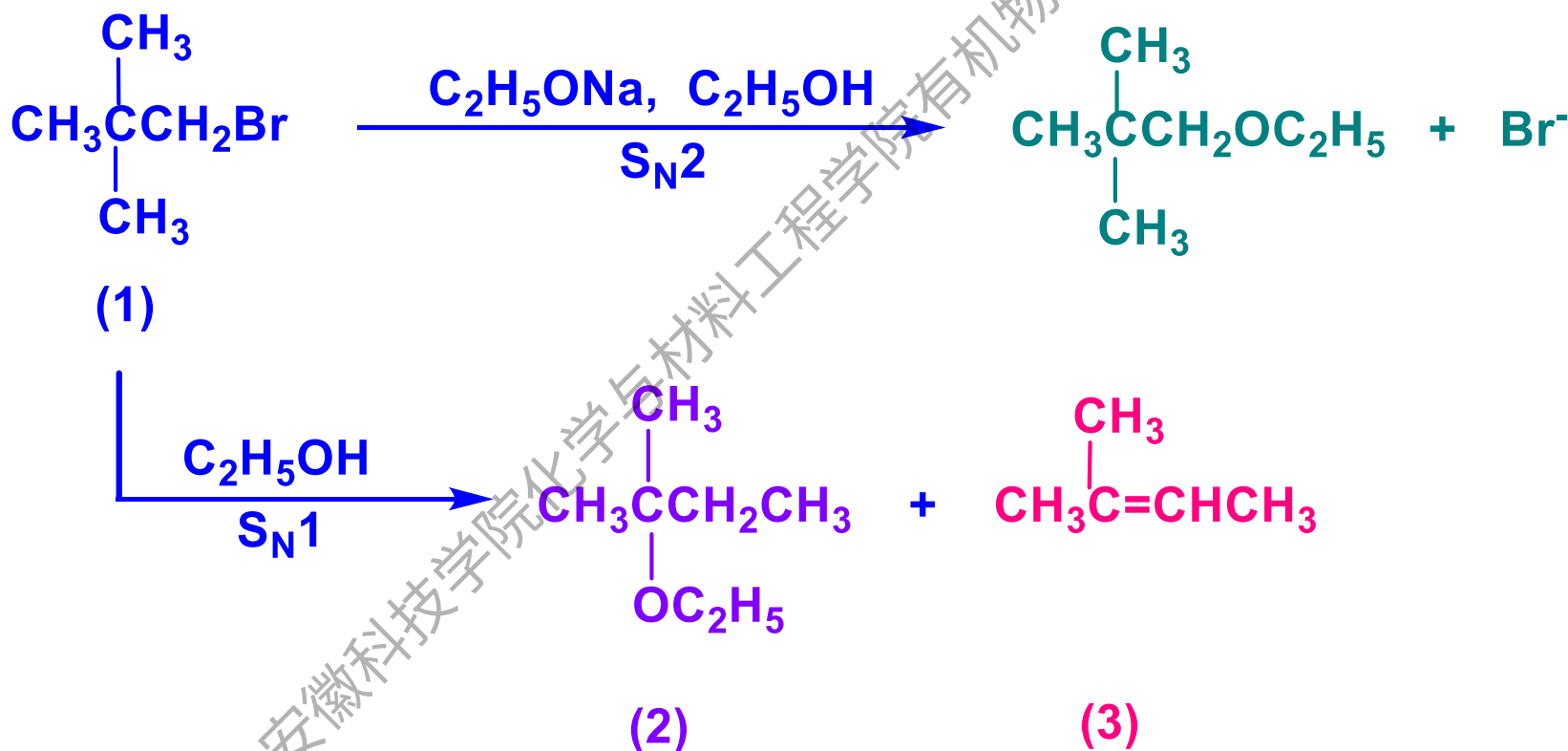
温斯坦 (S.Winstein) 离子对机理



单分子亲核取代反应 (S_N1) 反应的特点

★ 中间体为碳正离子，易发生重排，消去等副反应。

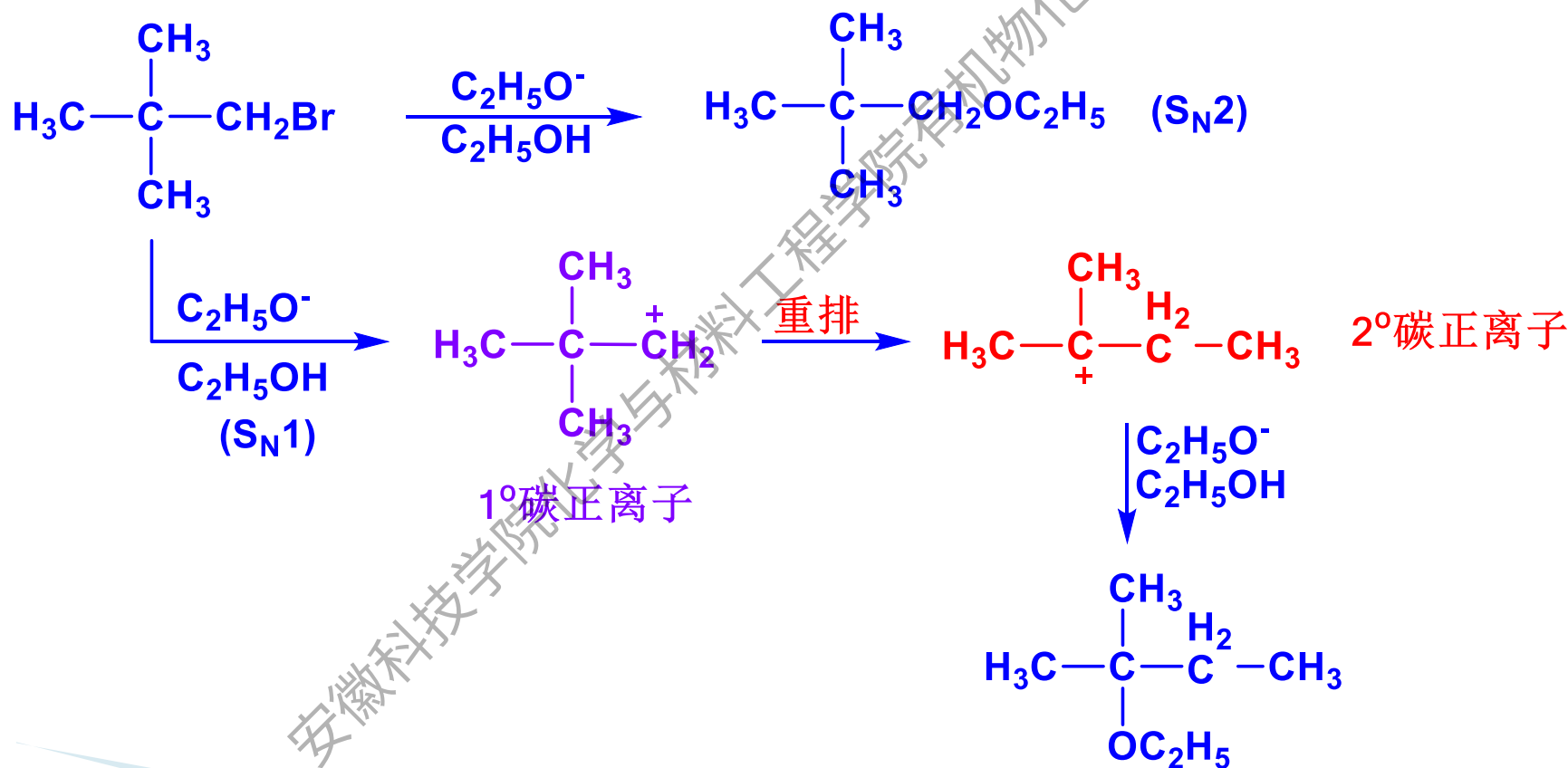
例：2,2-二甲基-1-溴丙烷的醇解



单分子亲核取代反应 (S_N1) 反应的特点

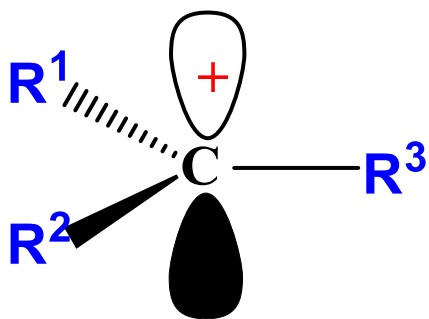
★ 中间体为碳正离子，易发生重排，消去等副反应。

例：2,2-二甲基-1-溴丙烷的醇解



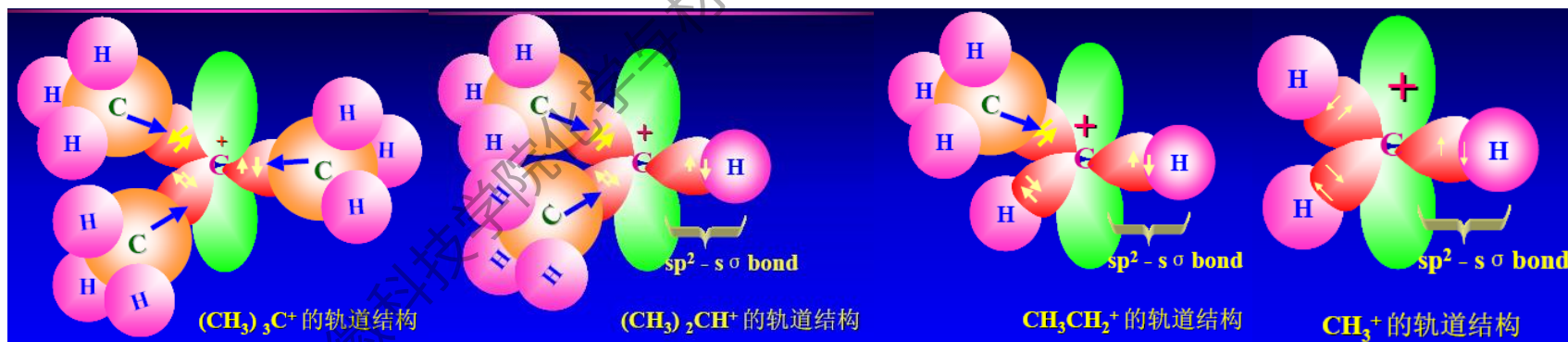
单分子亲核取代反应 (S_N1) 反应的特点

★ S_N1 反应的活性与中间体碳正离子的稳定性有关。



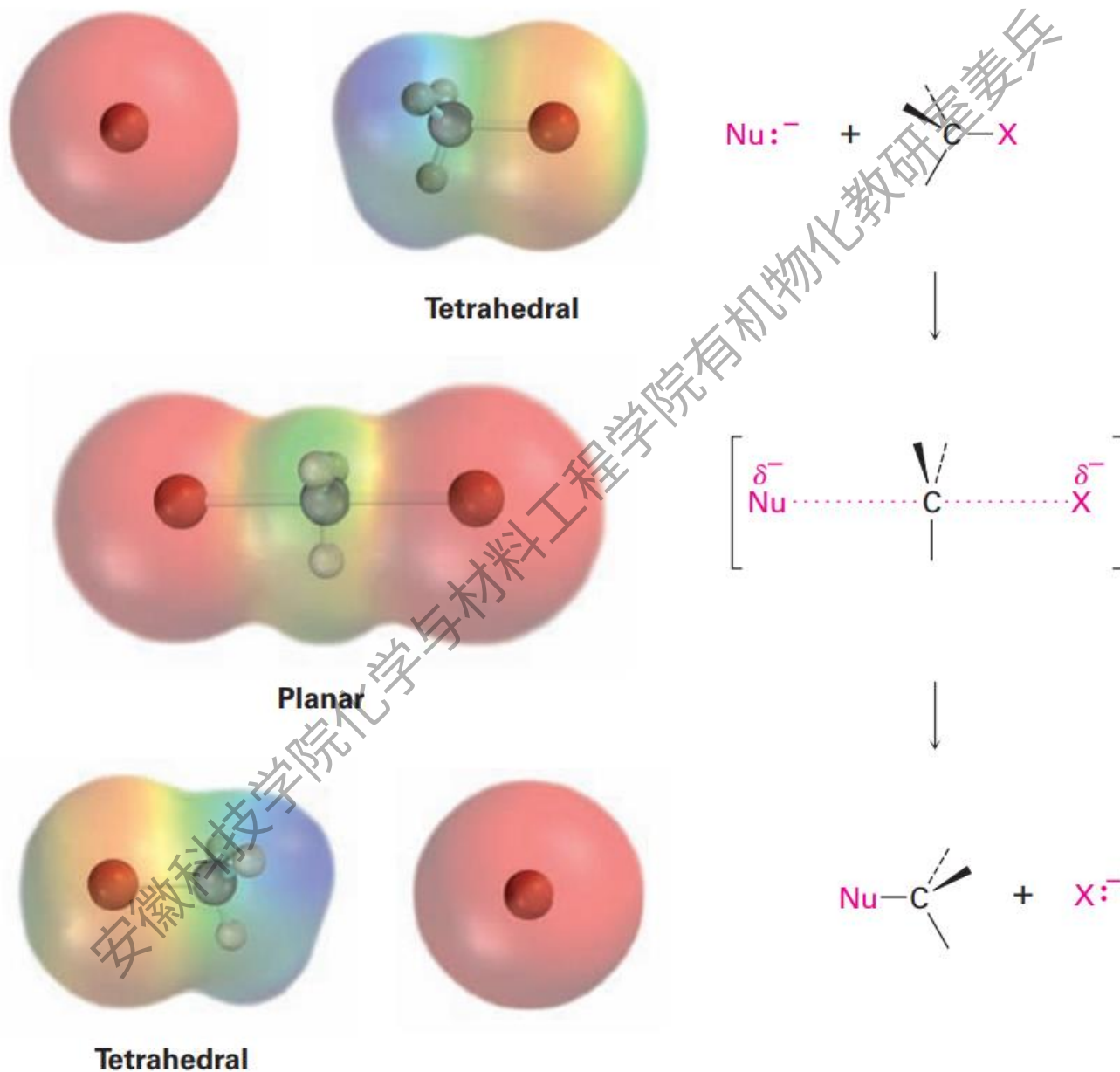
※ 电性特点：亲电性

※ 结构特点：平面型， sp^2 杂化



烯丙式、苄式卤代烃 > 叔卤代烃 > 仲卤代烃 > 伯卤代烃 > 卤甲烷 > 乙烯式
卤代烃、卤苯

双分子亲核取代反应 (S_N2) 反应的机理



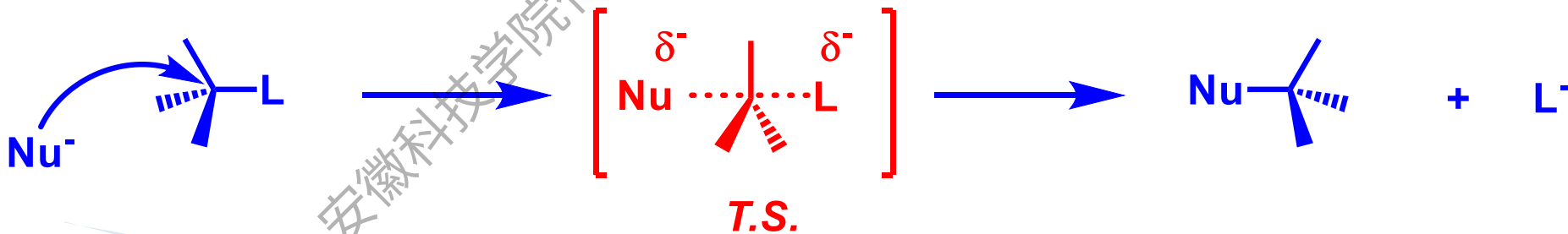
双分子亲核取代反应 (S_N2) 反应的特点

★ 为一步反应，不仅与卤代烃的浓度有关，而且与亲核试剂的浓度有关。



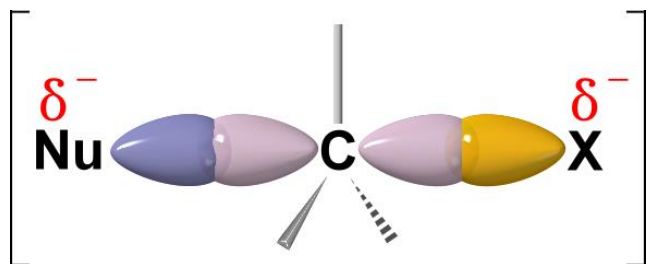
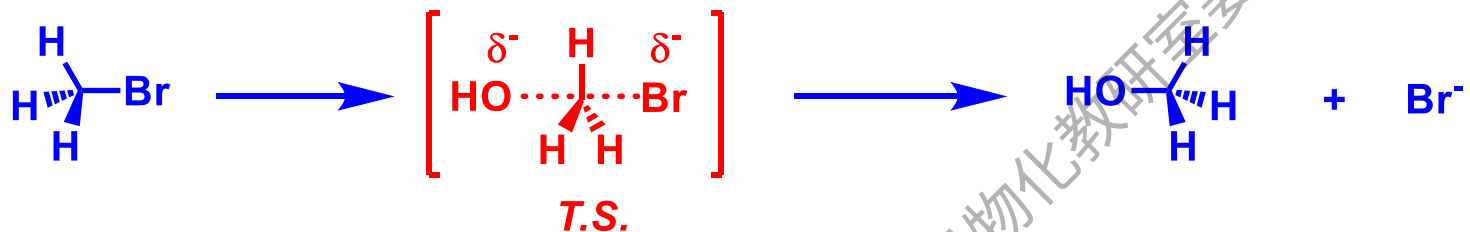
$$v = k[\text{RCH}_2\text{Br}][^-\text{OH}]$$

★ 亲核试剂是从离去基团的背面进攻，构型发生瓦尔登反转，瓦尔登反转是 S_N2 反应的一个标志。

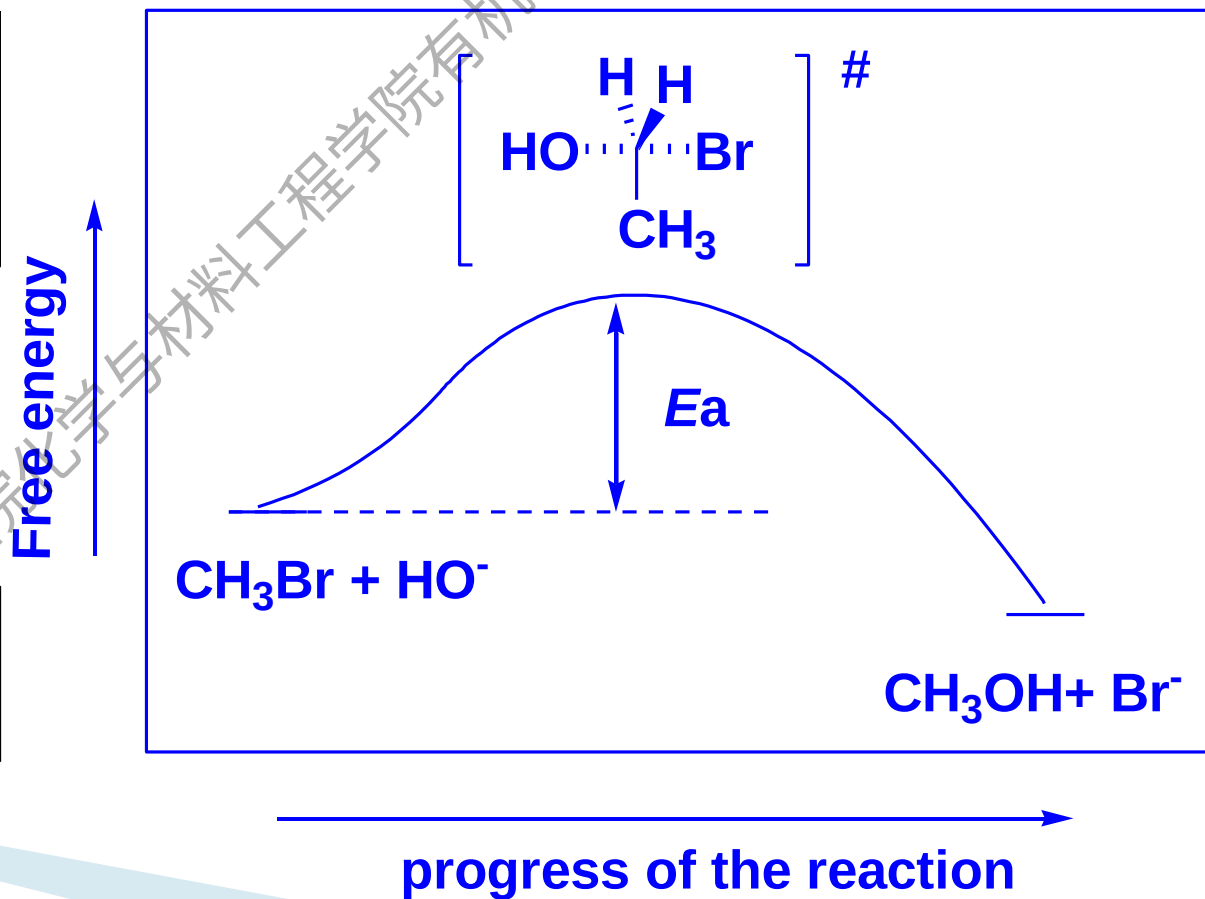


双分子亲核取代反应 (S_N2) 反应的特点

★ 旧键的断裂和新键的形成是**同步进行**的。



思考： S_N2 反应的活性和哪些因素有关？

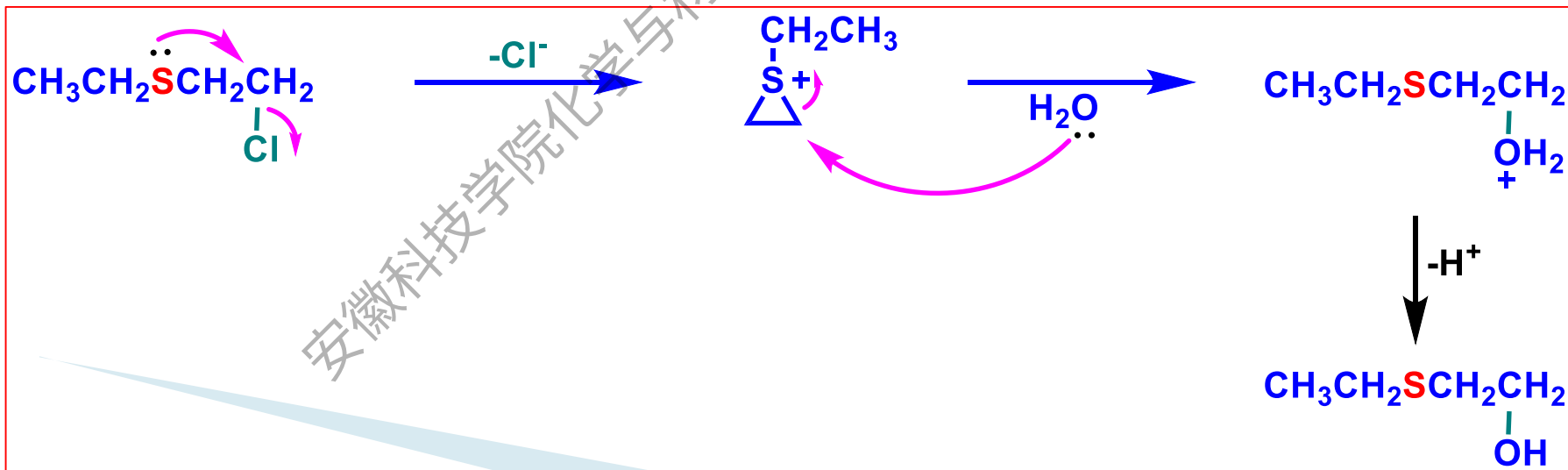


分子内亲核取代反应 (S_Ni) 反应的机理

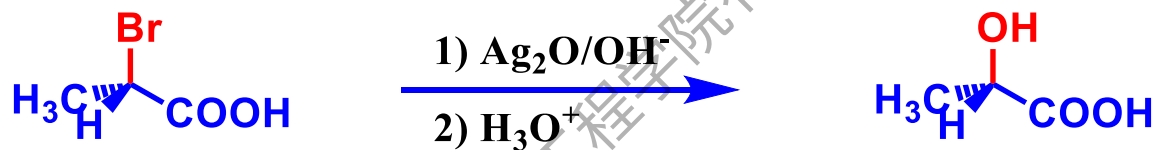
➤ **邻基参与**：同一分子内，一个基团参与并制约和反应中心原子相连的另一个基团所发生的反应。这种分子内基团之间的特殊作用所产生的影响称之为**邻基效应**。



$$k : k' = 3000 : 1$$



请解释下面实验现象



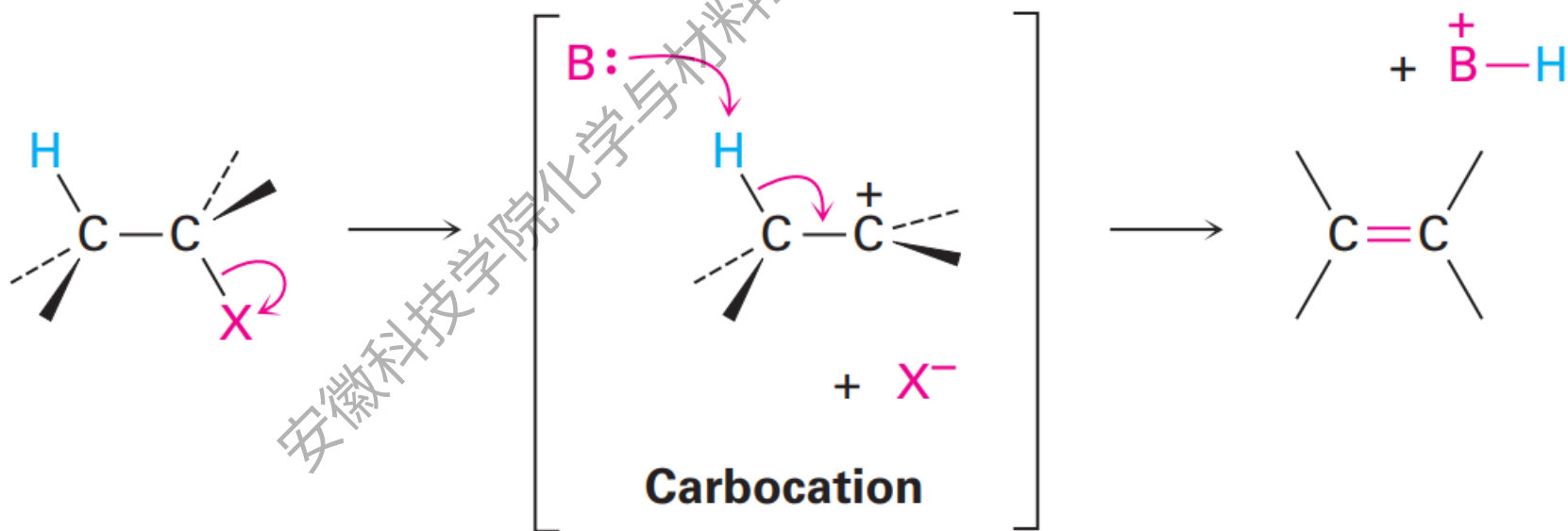
正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

第七节 消除反应机理

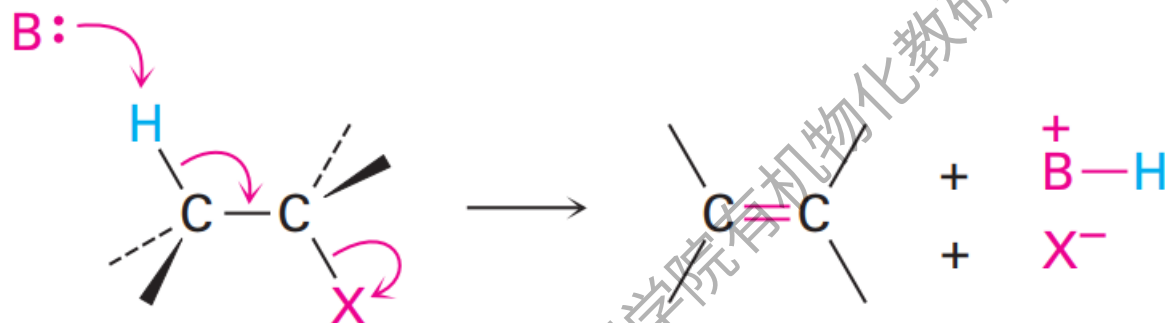
β -消除反应：从反应物的相邻碳原子上消除两个原子或基团，形成一个 π 键的过程。

➤ **E1 Reaction**: C—X bond breaks first to give a carbocation intermediate, followed by base removal of a proton to yield the alkene.

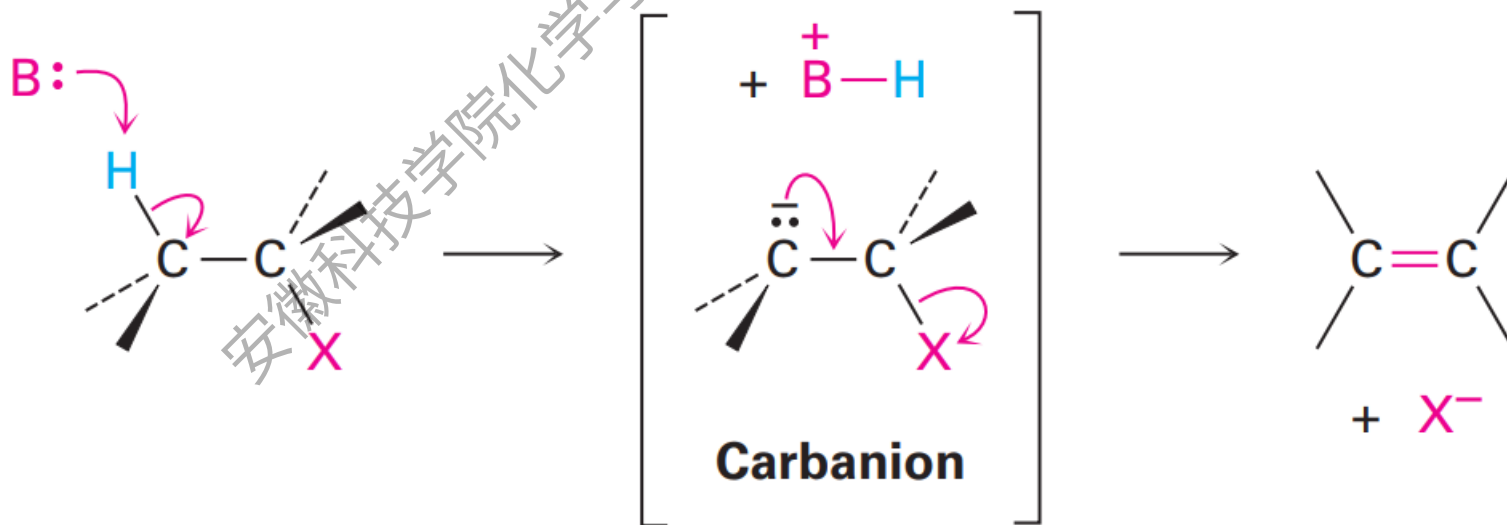


消除反应机理

➤ **E2 Reaction:** C—H and C—X bonds break simultaneously, giving the alkene in a single step without intermediates.

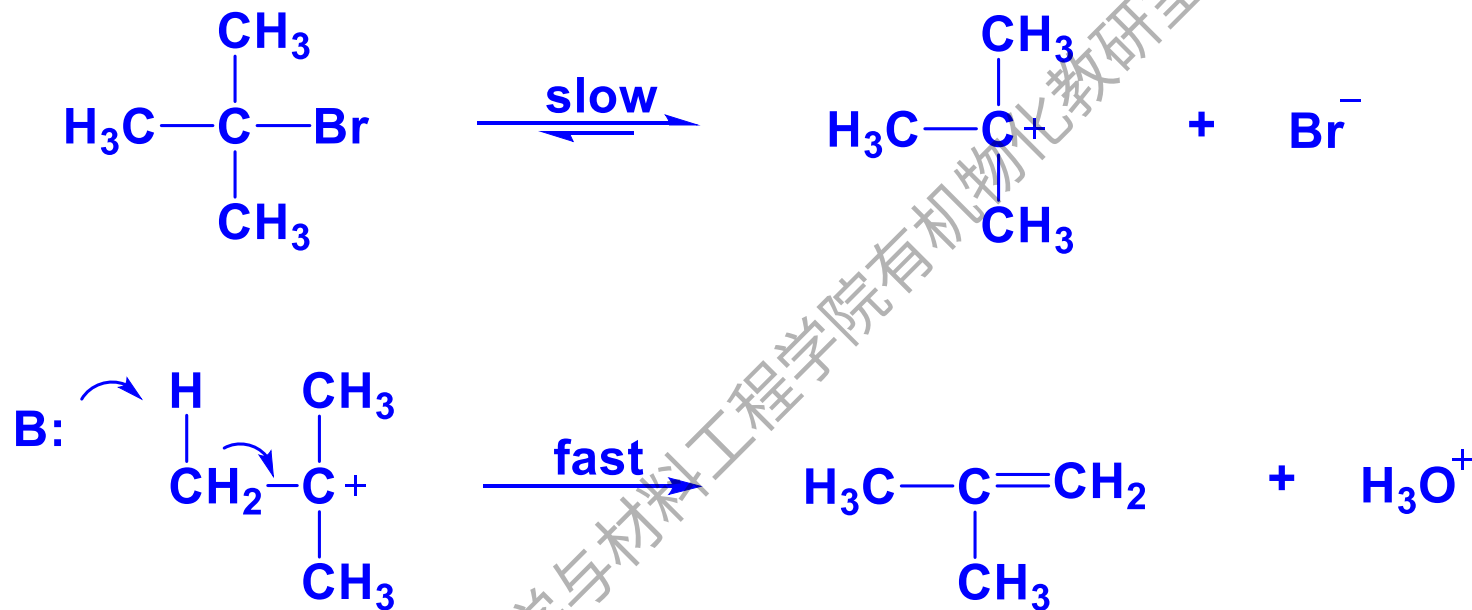


➤ **E1cB Reaction:** C—H bond breaks first, giving a carbanion intermediate that loses X⁻ to form the alkene.



E1消除反应的机理

E1消除反应

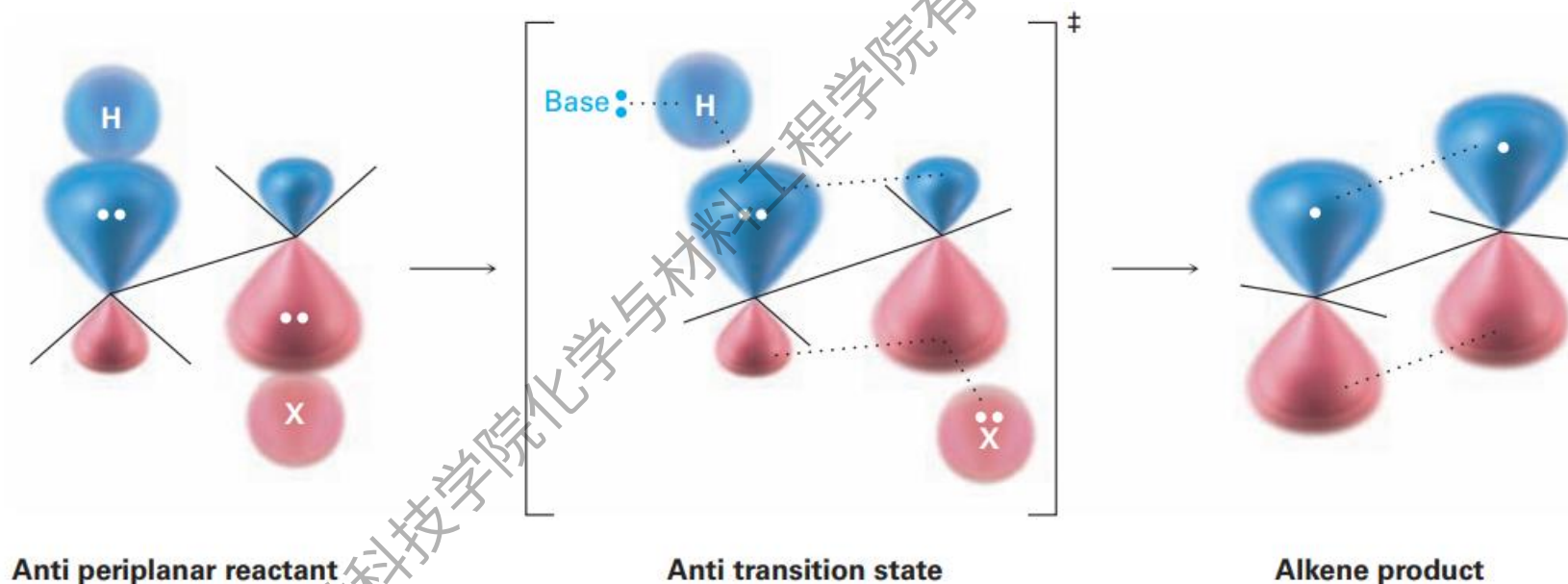


E1消除反应的特点：

- 1) 一级反应， $v = k \cdot c_{\text{(反应物)}}$ ，速度仅与底物浓度有关。
- 2) 反应分两步进行。
- 3) 伴随着 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应和重排反应。
- 4) 中间体是碳正离子。

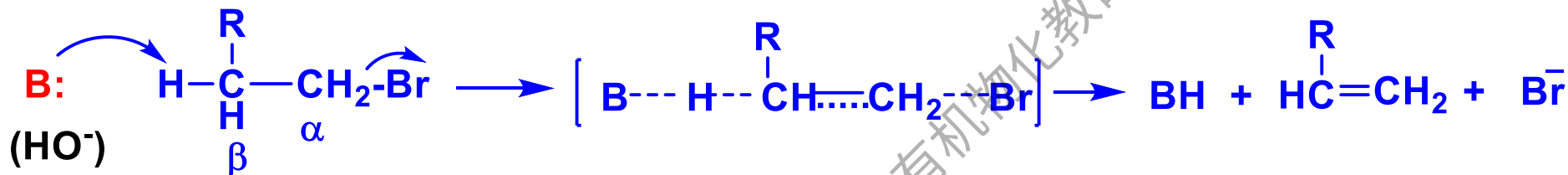
E2消除反应的机理

➤ The transition state for the E2 reaction of an alkyl halide with base. Overlap of the developing p orbitals in the transition state requires **periplanar** geometry of the reactant.



E2消除反应的机理

E2消除反应



E2消除反应的特点

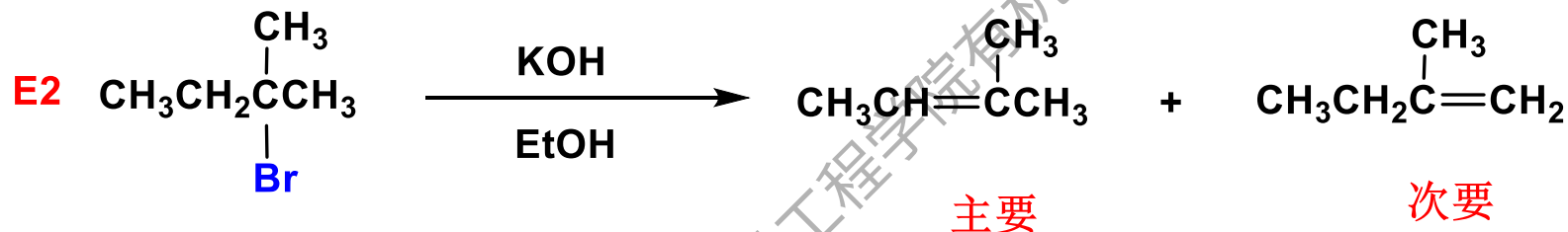
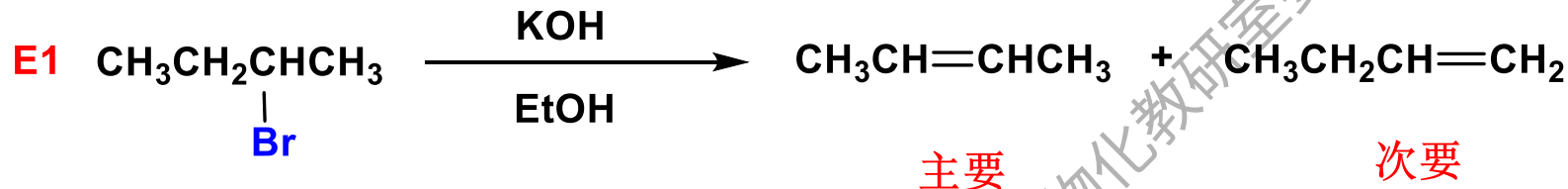
- 1) 二级反应, $v = k[\text{R-X}][\text{B}]$, 速度与底物浓度和碱的浓度都有关。
- 2) 一步反应, 协同进行, 无重排。
- 3) 伴随 $\text{S}_{\text{N}}2$ 。
- 4) 具有动态同位素效应。

E2消除反应的影响因素

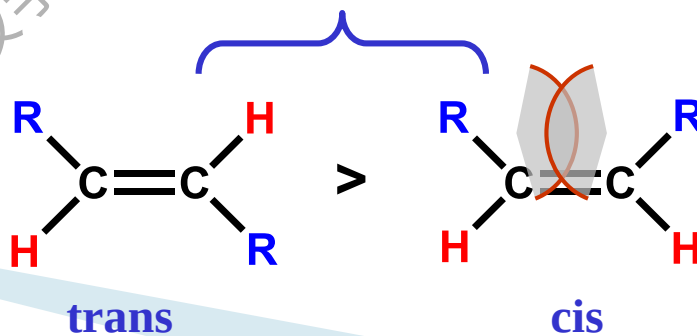
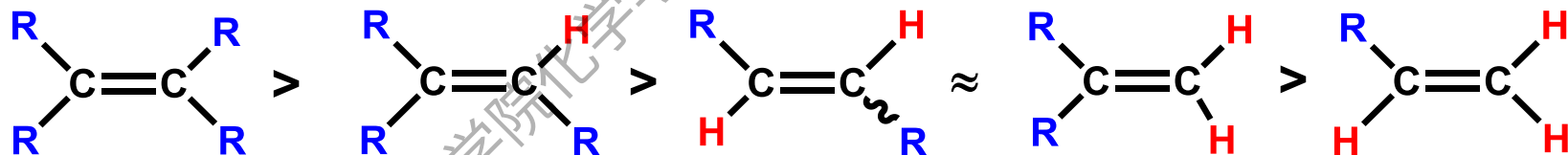
- 1) 离去基团越易离去, 反应越易进行。
- 2) 与进攻试剂的碱性有关: 碱性越强, 消除越容易。
- 3) 底物的活性: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ (与 $\text{S}_{\text{N}}2$ 不同)

β -消除反应的区域选择性

扎依采夫规则：一般情况下优先生成双键上取代基多的烯烃。

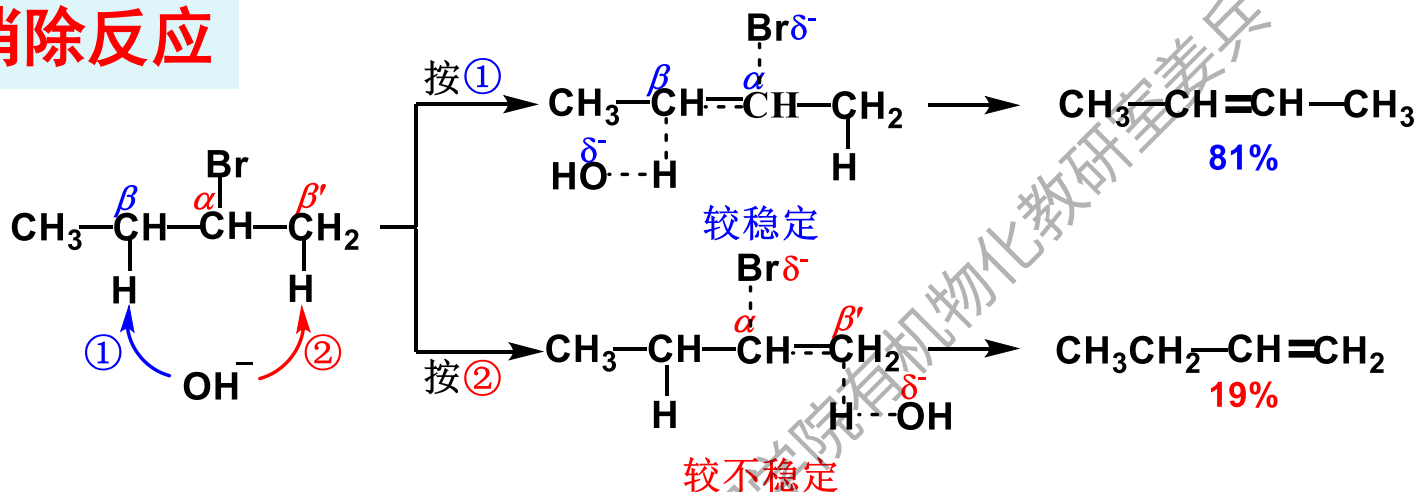


稳定性：多取代烯烃较稳定

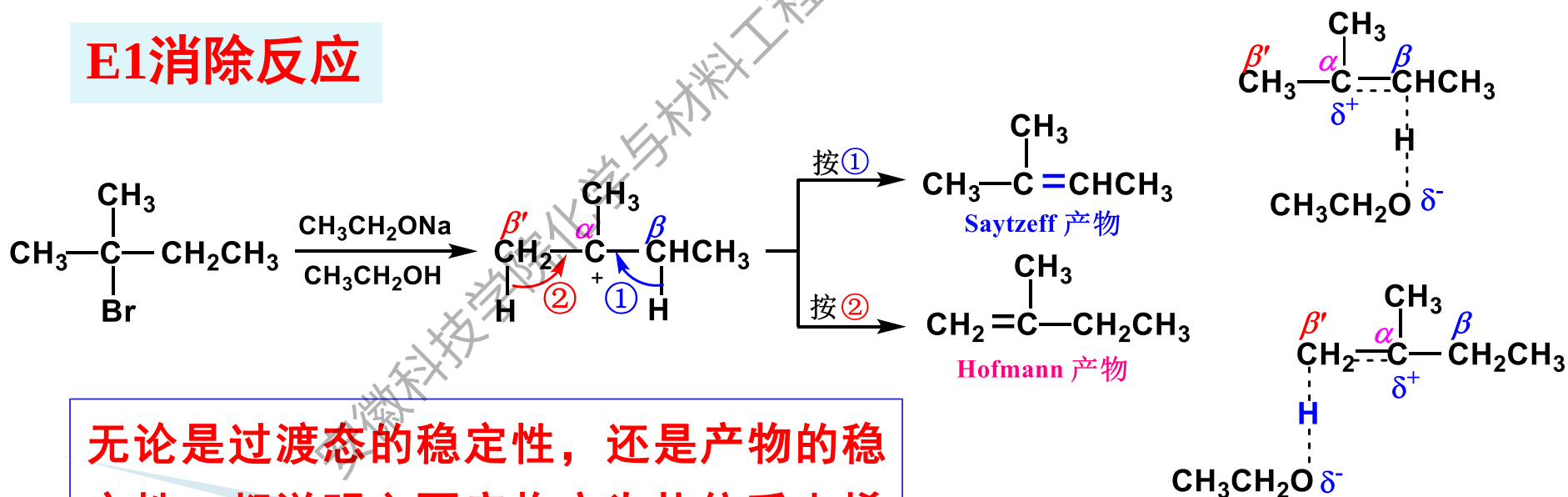


β -消除反应的区域选择性

E2消除反应



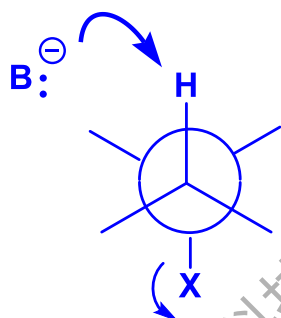
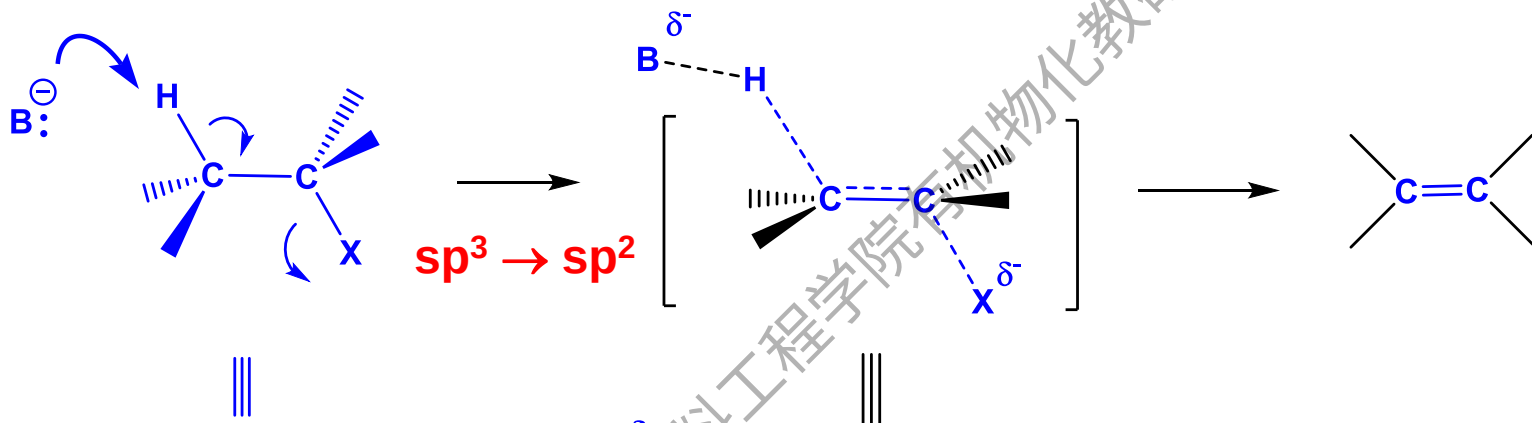
E1消除反应



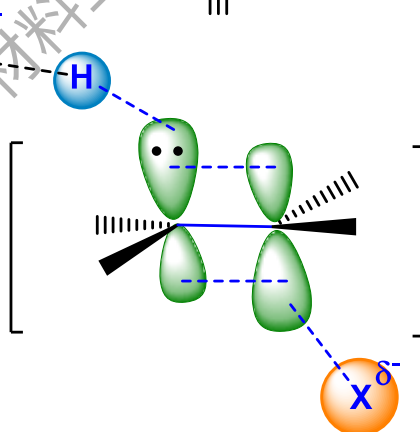
无论是过渡态的稳定性，还是产物的稳定性，都说明主要产物应为扎依采夫烯。

β -消除反应的立体选择性

E2 消除为反式共平面消除（反式消除）



交叉式构象
反式共平面



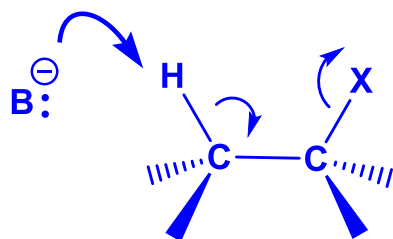
负电荷相距较远

消去的H和X必须在同一平面上，才能满足逐渐生成的 p 轨道最大限度的交叠。

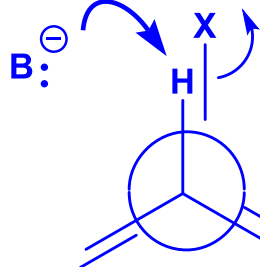
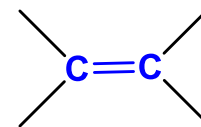
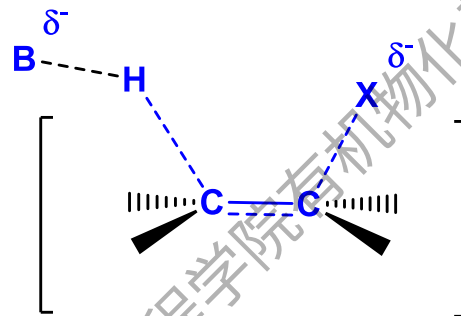
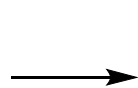
β -消除反应的立体选择性

考虑顺式共平面消除（顺式消除）

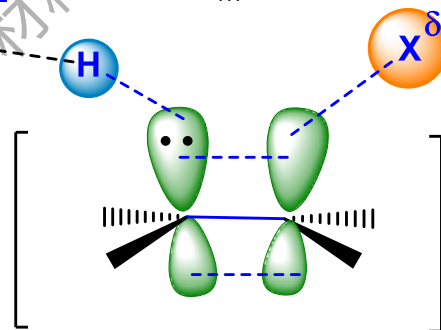
负电荷相距较近，有排斥作用。



重叠式构象，
较不稳定。

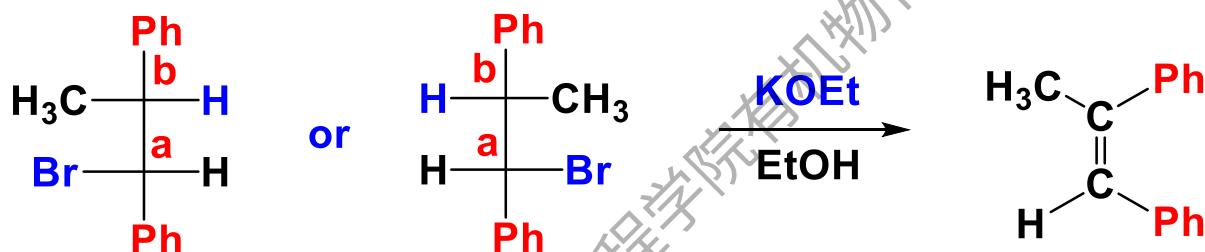


顺式共平面

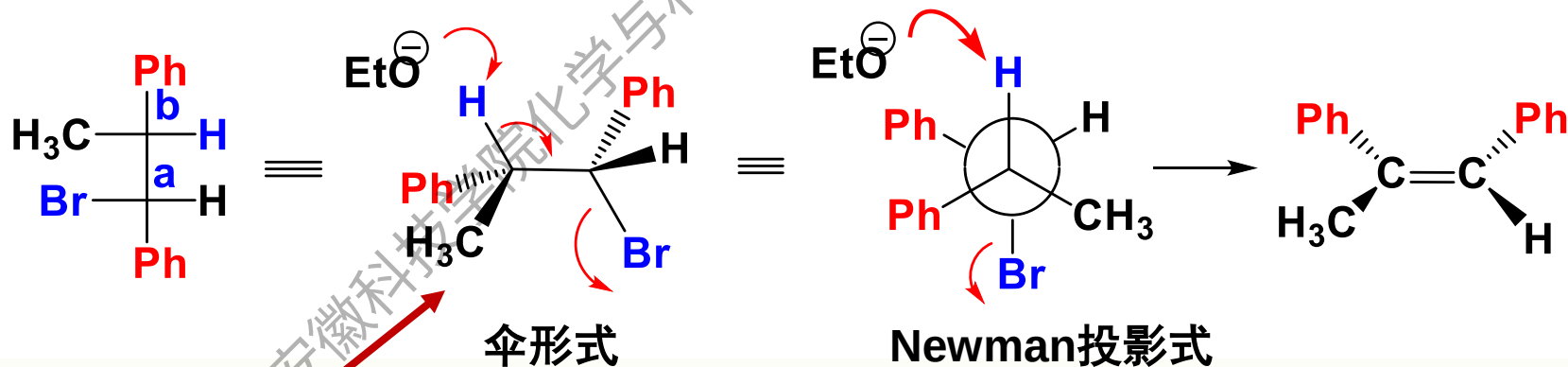


结论：顺式消除比反式消除难发生

请解释1-溴-1,2-二苯基丙烷的消除反应的立体专一性



为E2反式消除机理

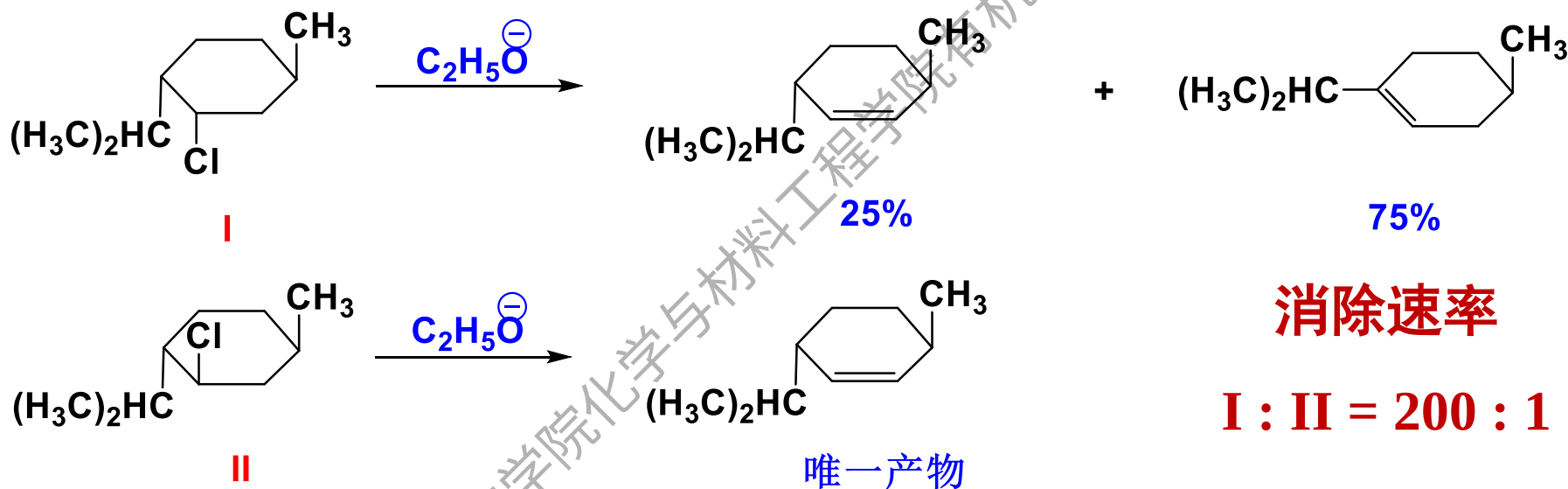


正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

转变为H和Br反式共平面构象

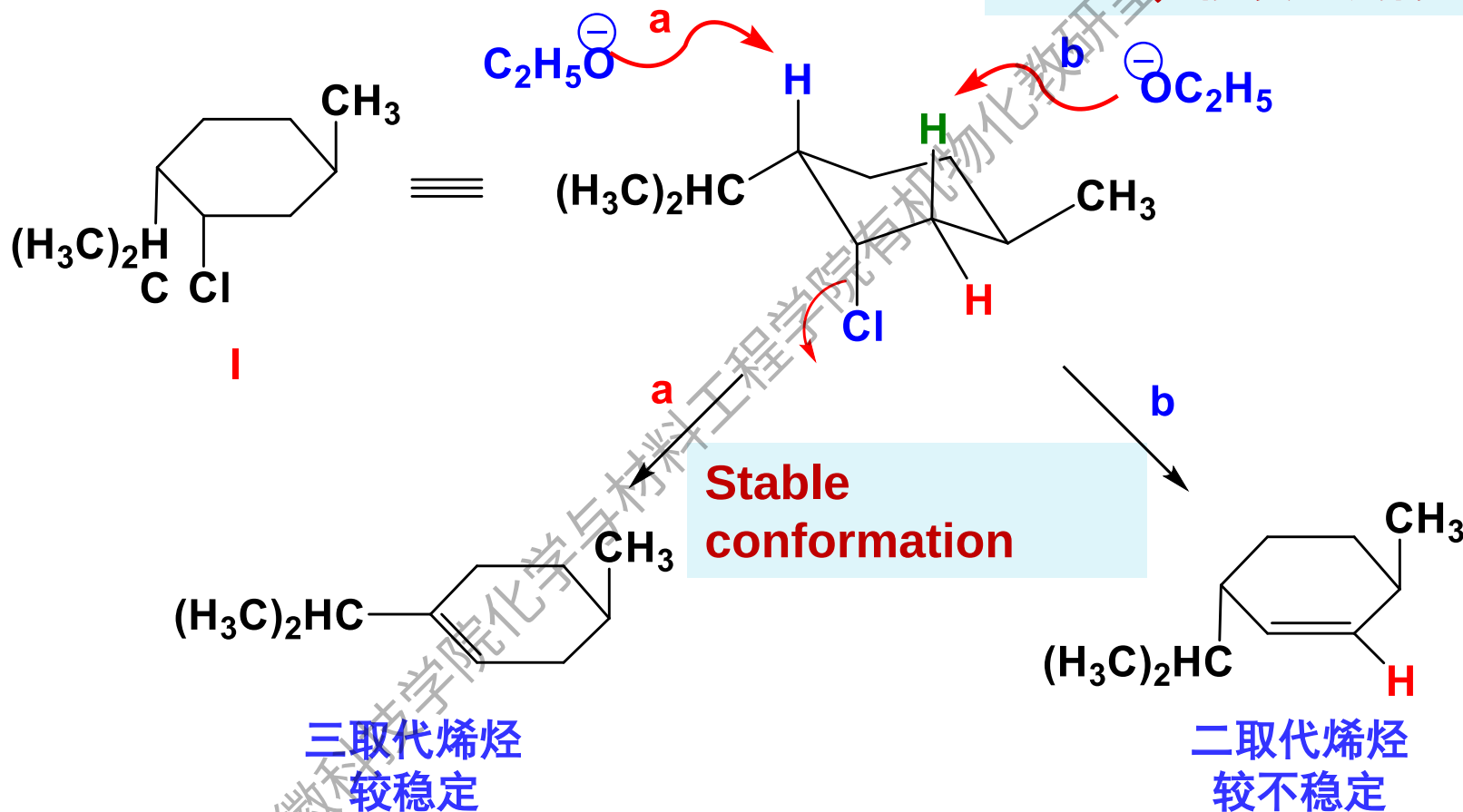
作答

请解释下列两个异构体在相同反应条件下的不同反应结果（环状化合物的E2消除）



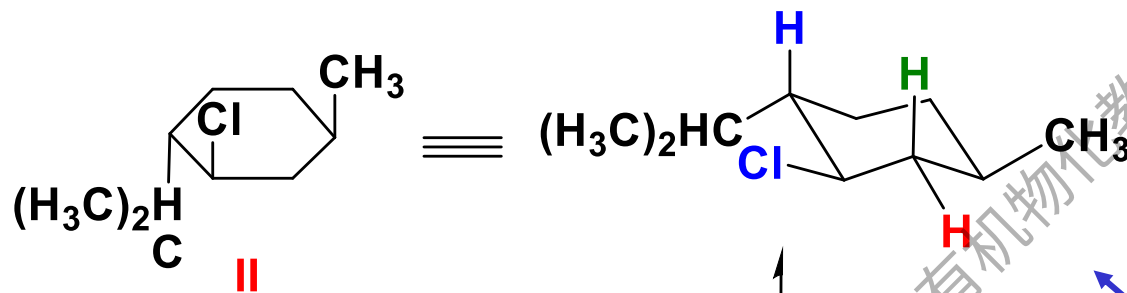
化合物I的解释

Cl与两个 α 键H为反式共平面，能发生消除。



化合物II的解释

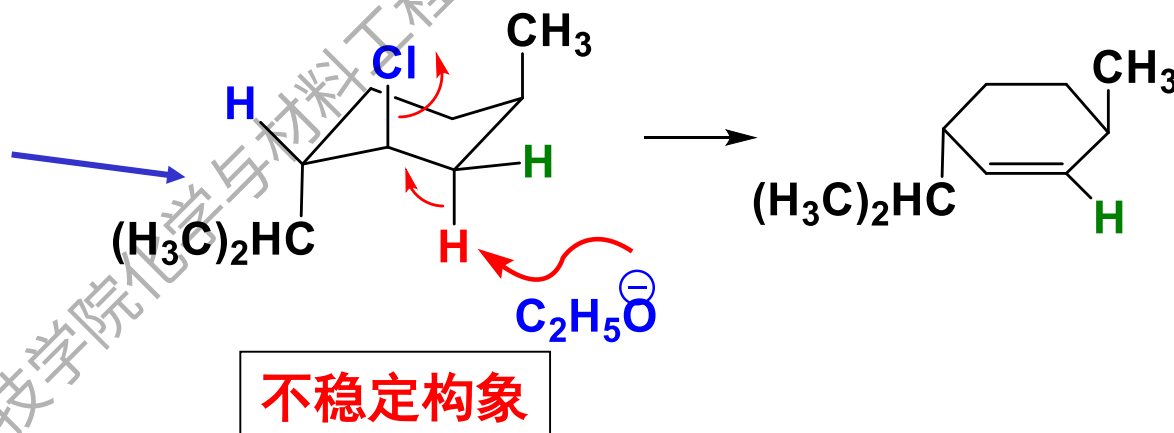
稳定的构象



翻转

所有H均不与Cl在同一平面上，不能消除。

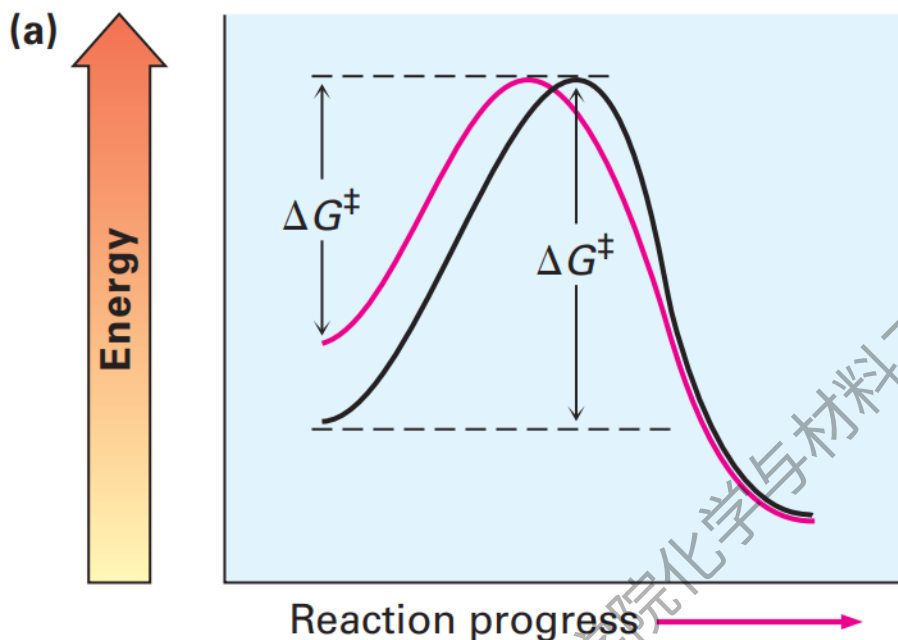
有一个H与Cl在同一平面上，能发生消除，但速度慢。



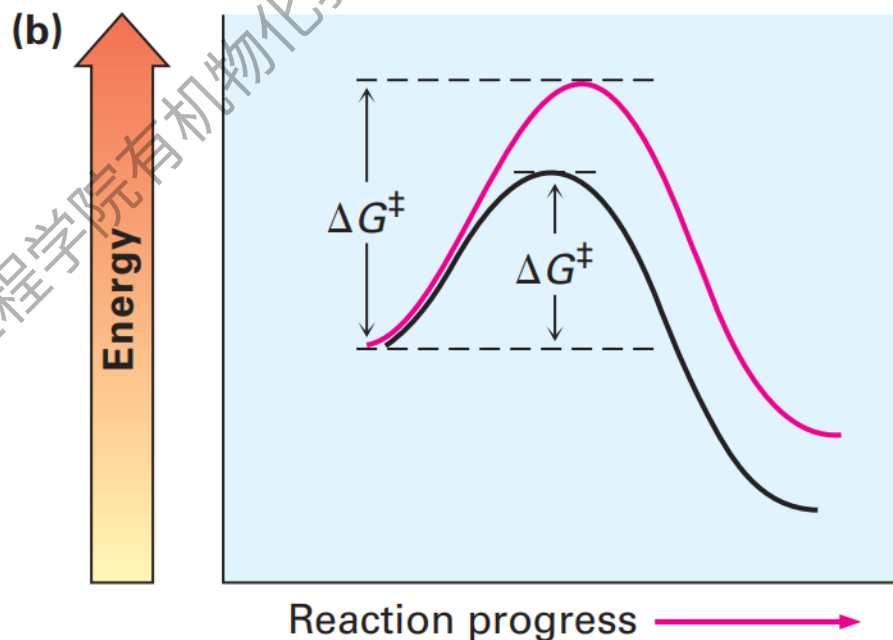
不稳定构象

第八节 影响亲核取代反应和消除反应的因素

➤ The effects of changes in reactant and transition-state energy levels on reaction rate.

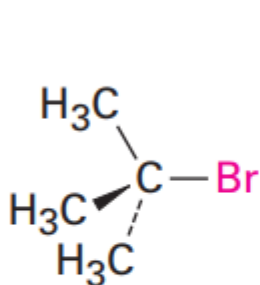


A higher reactant energy level (red curve) corresponds to a faster reaction (smaller $\Delta G^\ddagger$)

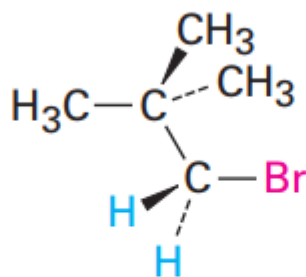


A higher transition-state energy level (red curve) corresponds to a slower reaction (larger $\Delta G^\ddagger$).

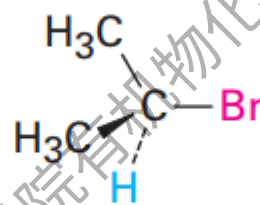
双分子亲核取代反应 (S_N2) 的影响因素：底物



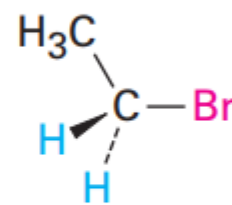
Tertiary
Relative reactivity
< 1



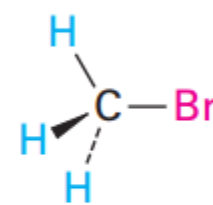
Neopentyl
Relative reactivity
1



Secondary
Relative reactivity
500

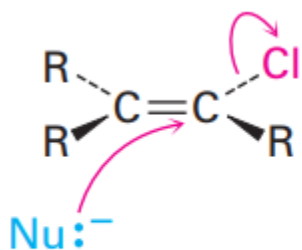


Primary
Relative reactivity
40,000



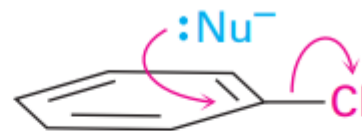
Methyl
Relative reactivity
2,000,000

S_N2 reactivity



Vinyl halide

No reaction

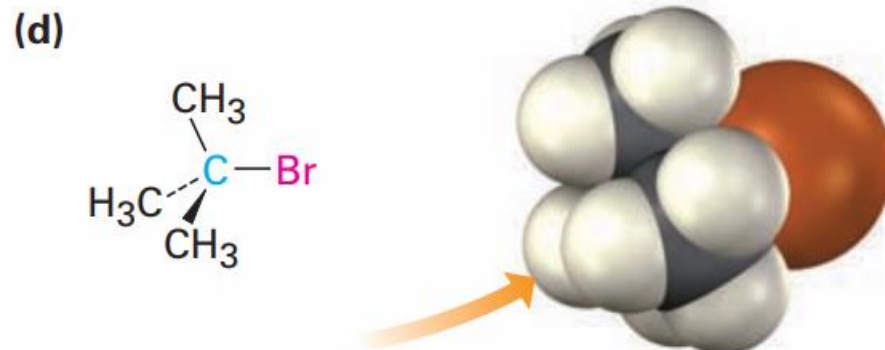
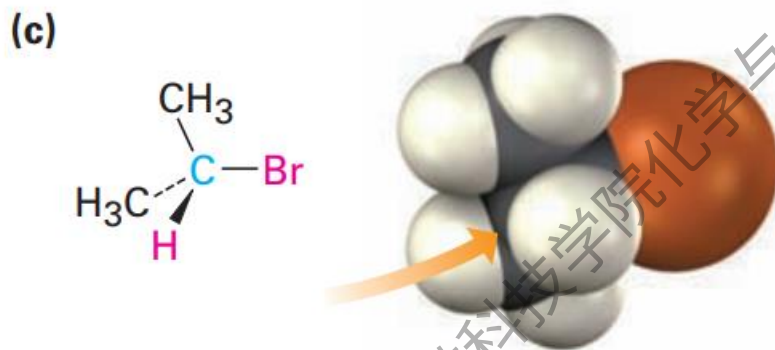
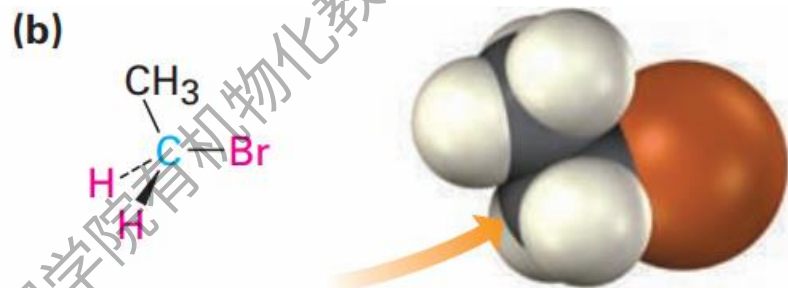


Aryl halide

No reaction

双分子亲核取代反应 (S_N2) 的影响因素：底物

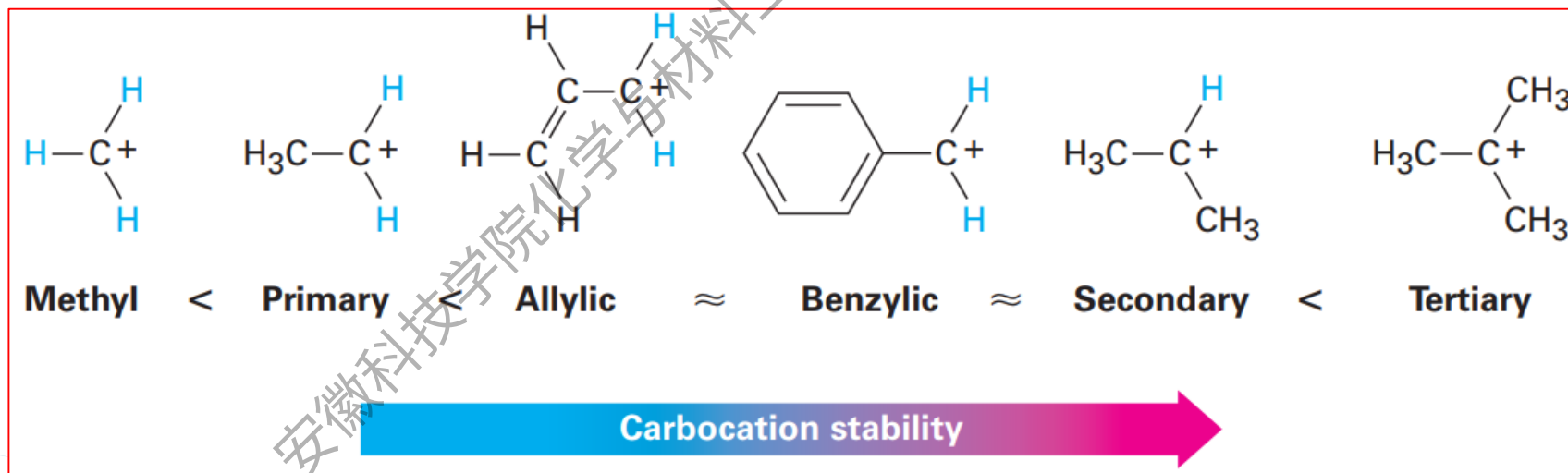
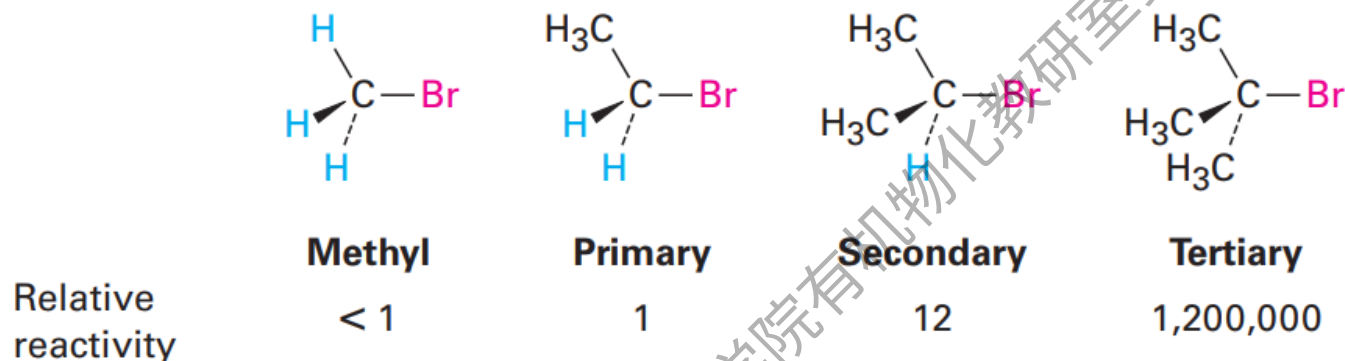
◆ 底物的立体效应 (S_N2)：烯丙式、苄式卤代烃 > 卤甲烷 > 伯卤代烃 > 仲卤代烃 > 叔卤代烃 > 乙烯式卤代烃、卤苯



Steric Effects

结论：伯卤代烷主要是 S_N2 ，叔卤代烷主要是 S_N1 。

双分子亲核取代反应 (S_N1) 的影响因素：底物



◆ **底物的立体效应 (S_N1)**：叔卤代烃 > 烯丙式、苄式卤代烃 ≈ 仲卤代烃 > 伯卤代烃 > 卤甲烷 > 乙烯式卤代烃、卤苯

亲核取代反应 (S_N) 的影响因素：离去基团

◆ 离去基团的离去能力：离去基团的离去能力越强，对 S_N1 和 S_N2 反应越有利。

键能越弱越易离去

C-F (485.3) C-Cl (339.0) C-Br (284.5) C-I (217.0)

离去基团碱性越弱越易离去

酸性：HF < HCl < HBr < HI

碱性：F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻

离去能力：F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻

常见不好的离去基团：F⁻, HO⁻, RO⁻, ⁻NH₂, ⁻NHR, ⁻CN

常见较好的离去基团：Cl⁻ < Br⁻ < I⁻ < TsO⁻ < H₂O



思考：为什么TsO⁻的离去能力强？
怎么可以提高离去基团的离去能力？

亲核取代反应 (S_N) 的影响因素：亲核试剂

◆ **亲核试剂的亲核能力**：亲核试剂的亲核能力越强，对 S_N2 反应越有利。试剂亲核性的强弱对 S_N1 反应不重要。

亲核试剂的亲核性

试剂的给电子能力

试剂的可极化性

碱性：试剂对质子的亲合能力。

亲核性：一个试剂在形成过渡态时对碳原子的亲合能力。

一般来说，试剂的碱性越强，亲核能力越强，很多情况下碱性与亲核性是一致的，但有时并不完全一样。

★ 含有同一种亲核元素的基团，碱性增强则亲核性增强。 ${}^-\text{OR} > {}^-\text{OH} > {}^-\text{OOCR}$

★ 亲核原子是同一周期的元素，从左至右亲核性减弱。 $\text{NH}_2^- > \text{O}^- > \text{F}^-$

★ 亲核原子处于同一族，亲核性从上到下，随原子半径的增大而增大。



★ 带负电荷的亲核试剂比呈中性的试剂的亲核能力强。 $\text{HO}^- > \text{H}_2\text{O}$

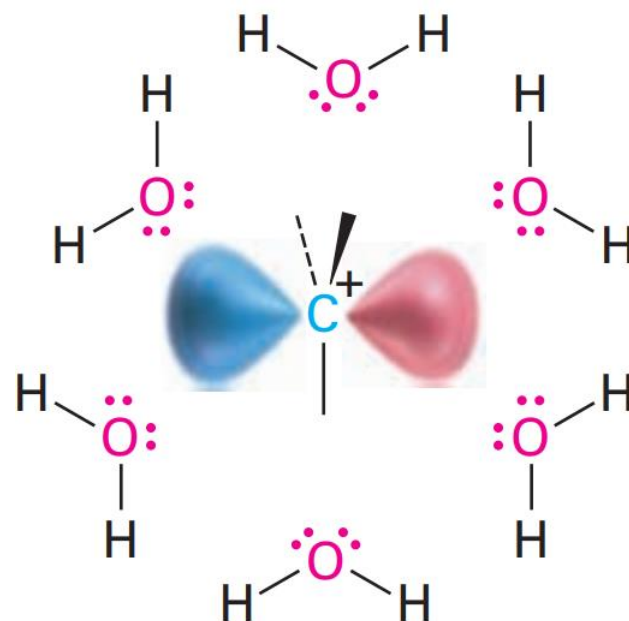
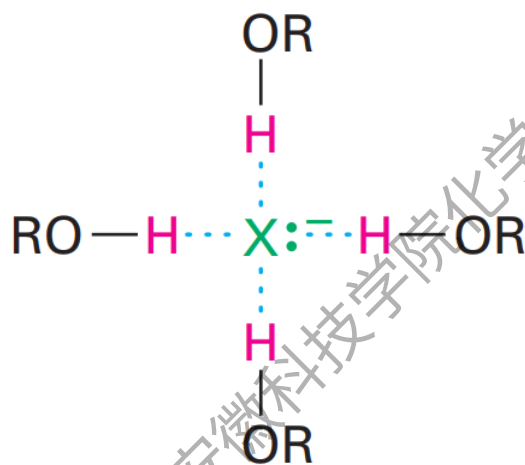
★ 亲核试剂体积越大，空间位阻越大，亲核性下降。



亲核取代反应 (S_N) 的影响因素：溶剂

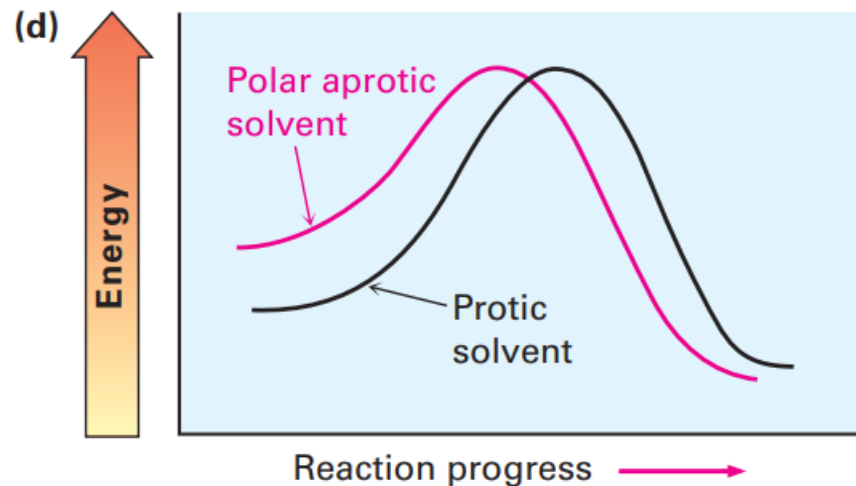
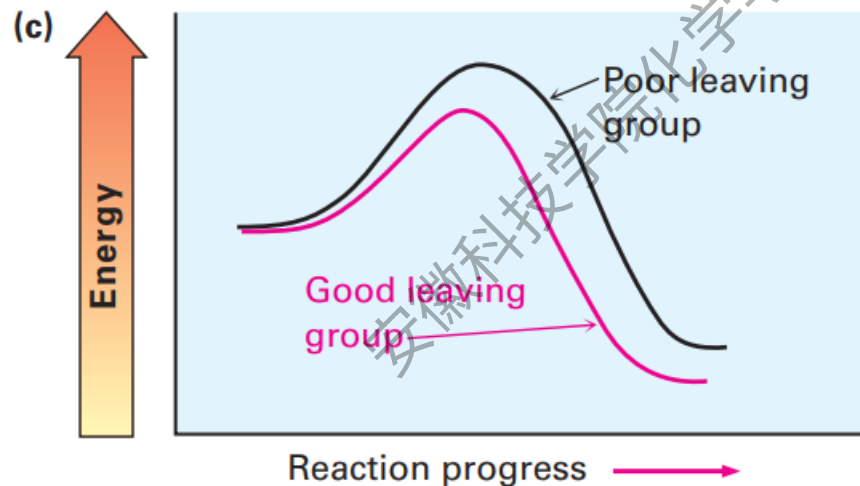
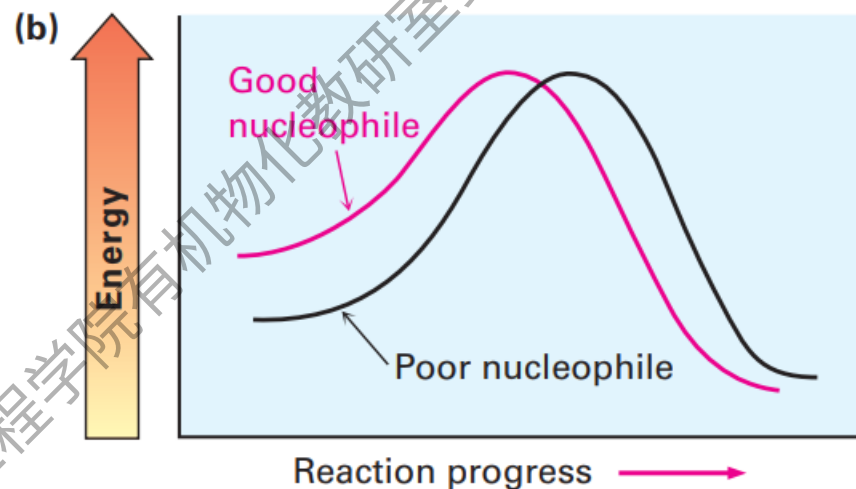
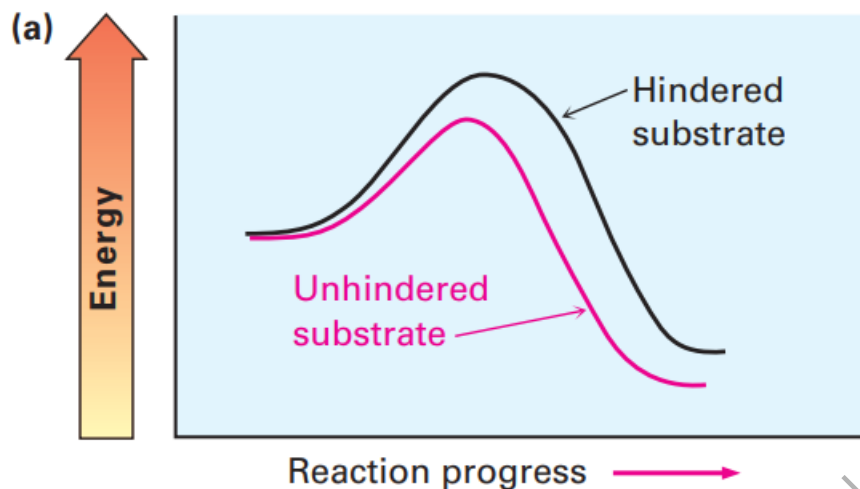
溶剂的分类：质子溶剂、偶极、极性溶剂、非极性溶剂

- ▼ 质子溶剂对 S_N2 反应不利，质子溶剂对 S_N1 反应有利；
- ▼ 偶极溶剂对 S_N2 和 S_N1 反应均有利；
- ▼ 极性溶剂对 S_N1 反应有利，对 S_N2 反应多数情况不利；
- ▼ 非极性溶剂对 S_N1 、 S_N2 反应都不利。



亲核取代反应 (S_N2) 的影响因素

➤ A Summary of S_N2 Reaction Characteristics



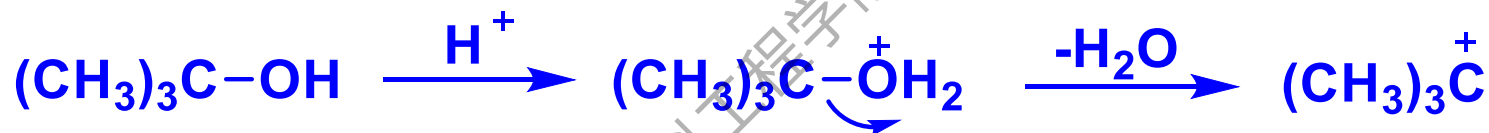
影响E1消除反应的因素

1、凡是有利于碳正离子生成的因素，有利于E1消除反应。

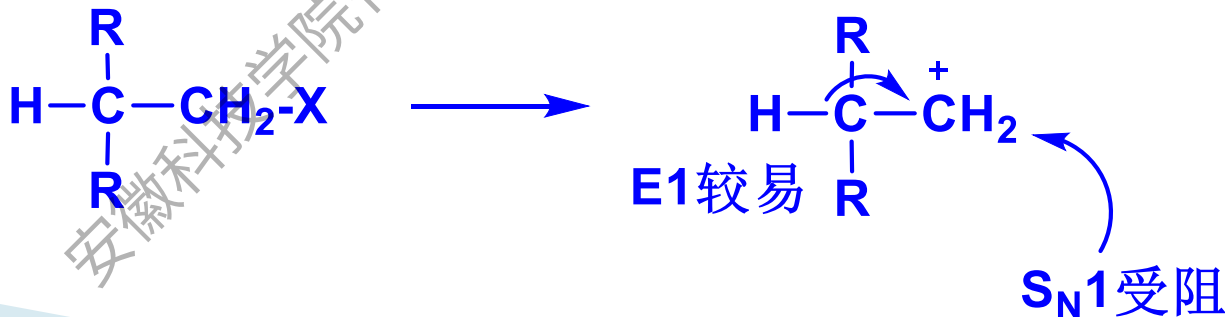
(1) **烃基结构**：苄基、烯丙基 $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 与 S_N1 类似

(2) **离去基团**：越易离去，越容易形成碳正离子 $OTs > I > Br > Cl$

2、醇脱水，在酸性条件下，以E1为主。

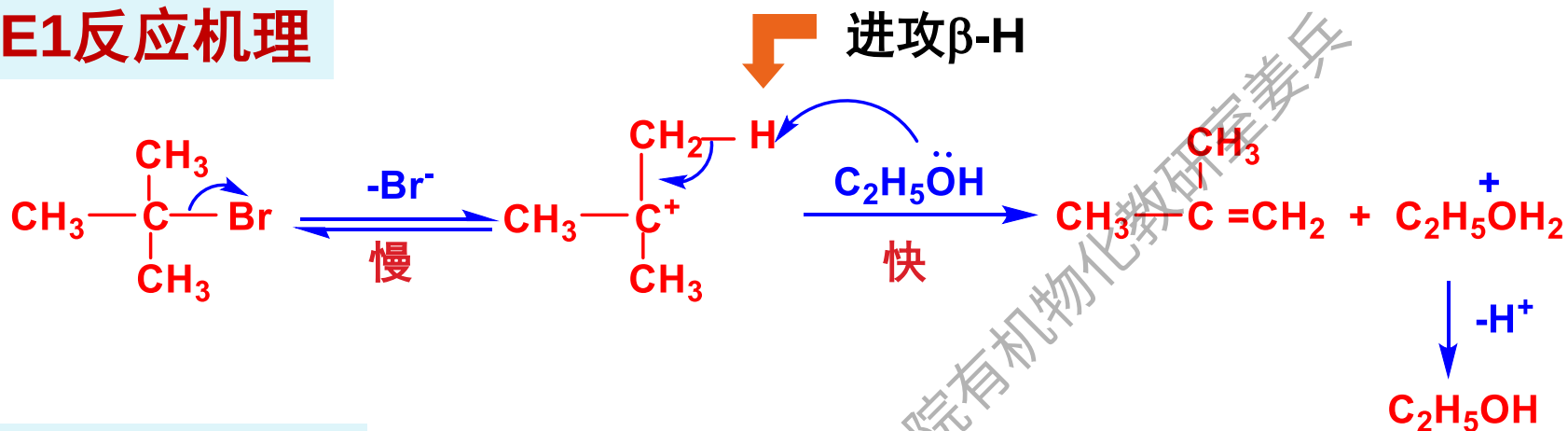


3、卤代烷分子中 β -C上烷基取代基数目较多，以E1为主。

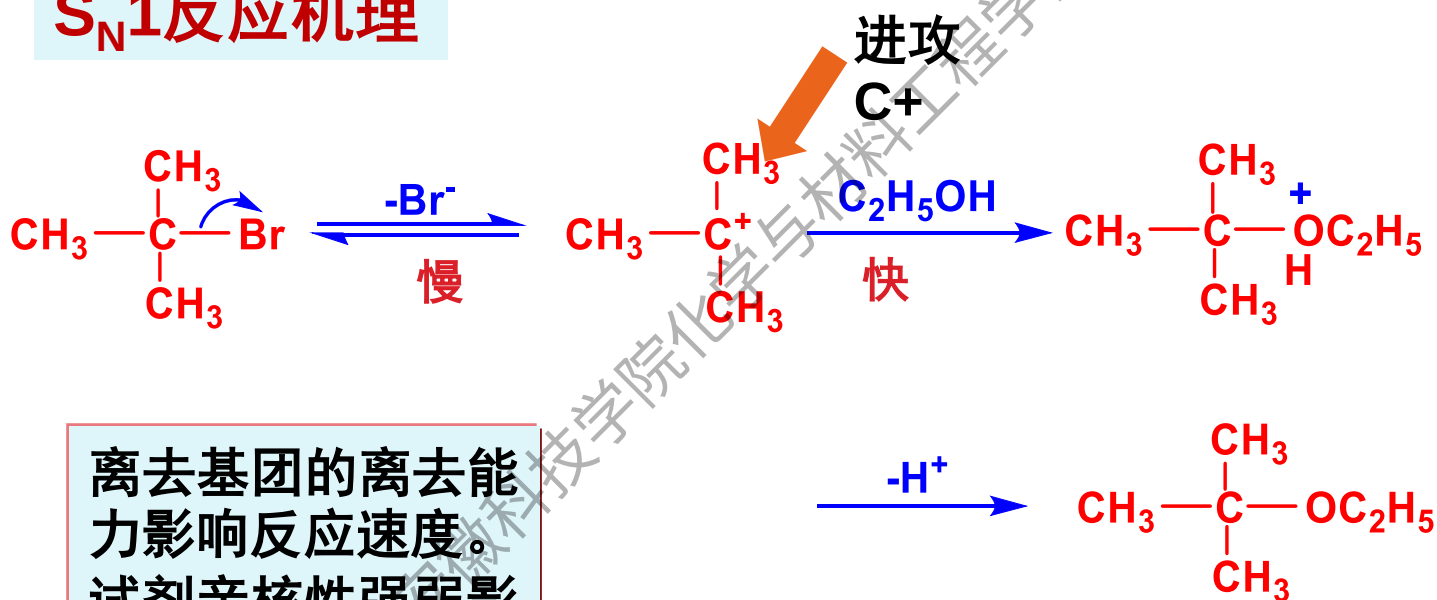


E1反应机理和S_N1反应机理的比较

E1反应机理



S_N1反应机理

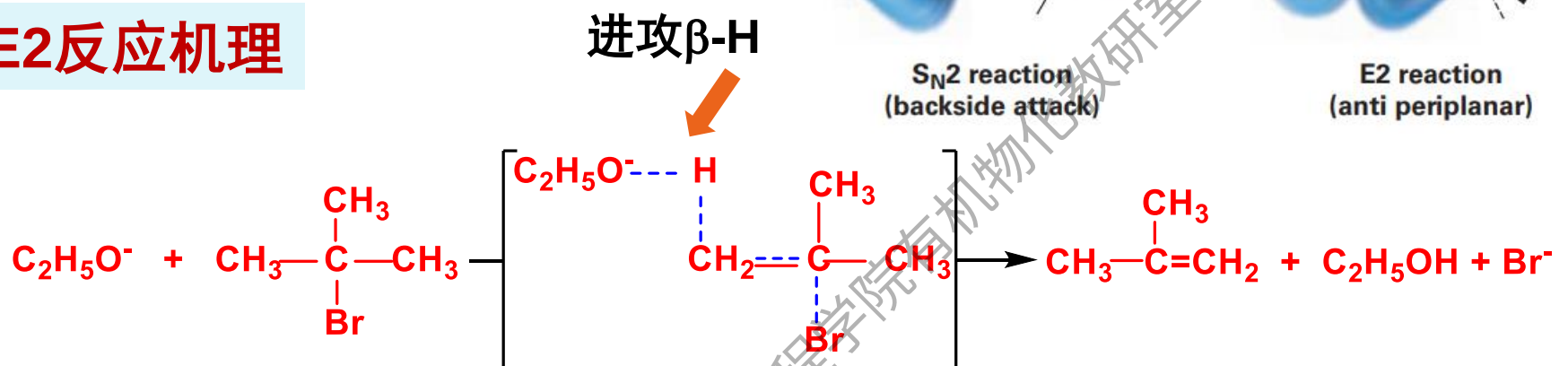


离去基团的离去能力影响反应速度。
试剂亲核性强弱影响产物比例。

碱性强，升温对E1有利。
中性极性溶剂对S_N1有利。

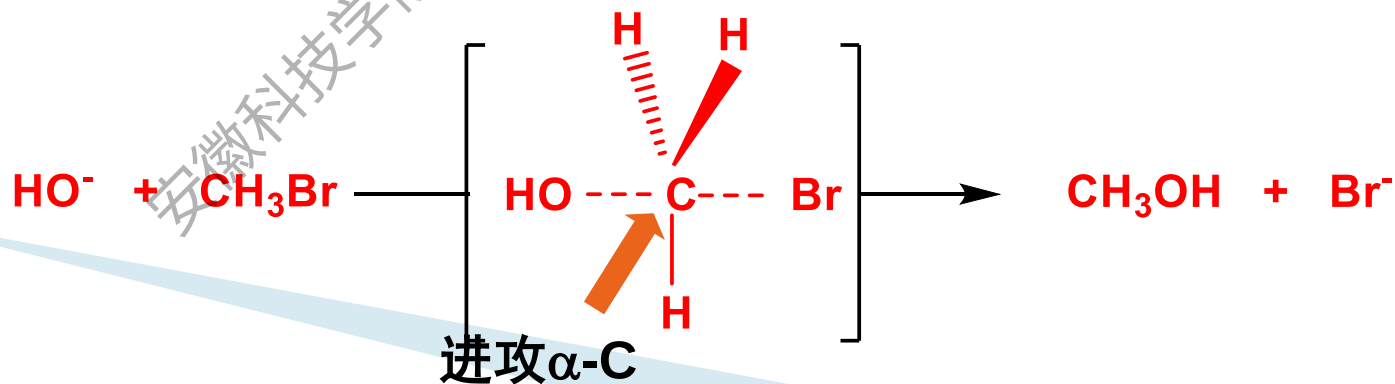
E2反应机理和S_N2反应机理的比较

E2反应机理



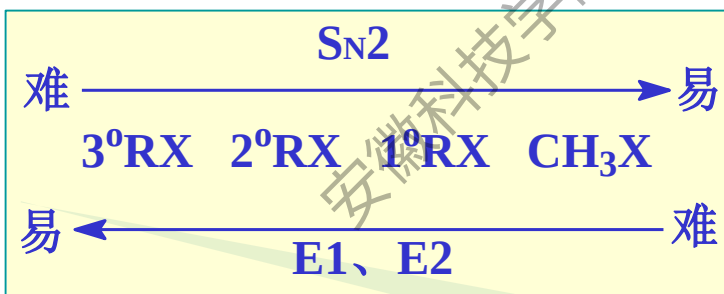
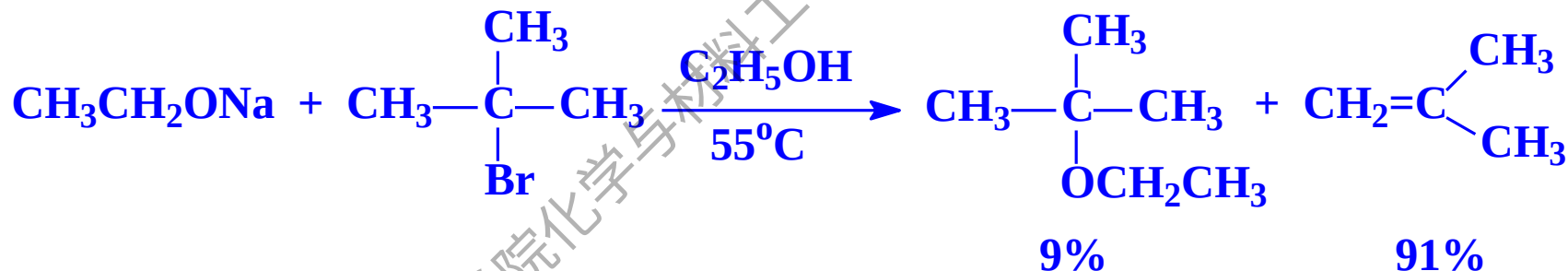
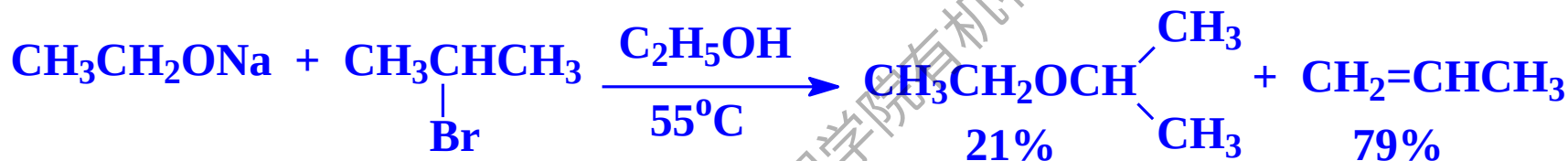
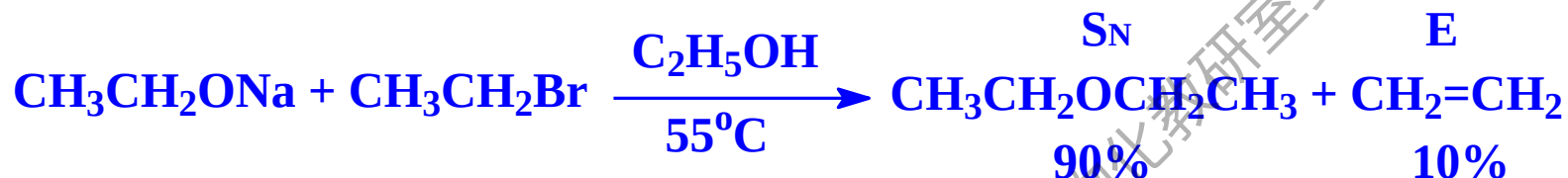
试剂亲核性强，碱性弱，体积小，利于S_N2。
试剂碱性强，浓度大，体积大，升温利于E2。

S_N2反应机理



消除反应和取代反应的竞争

烃基结构的影响

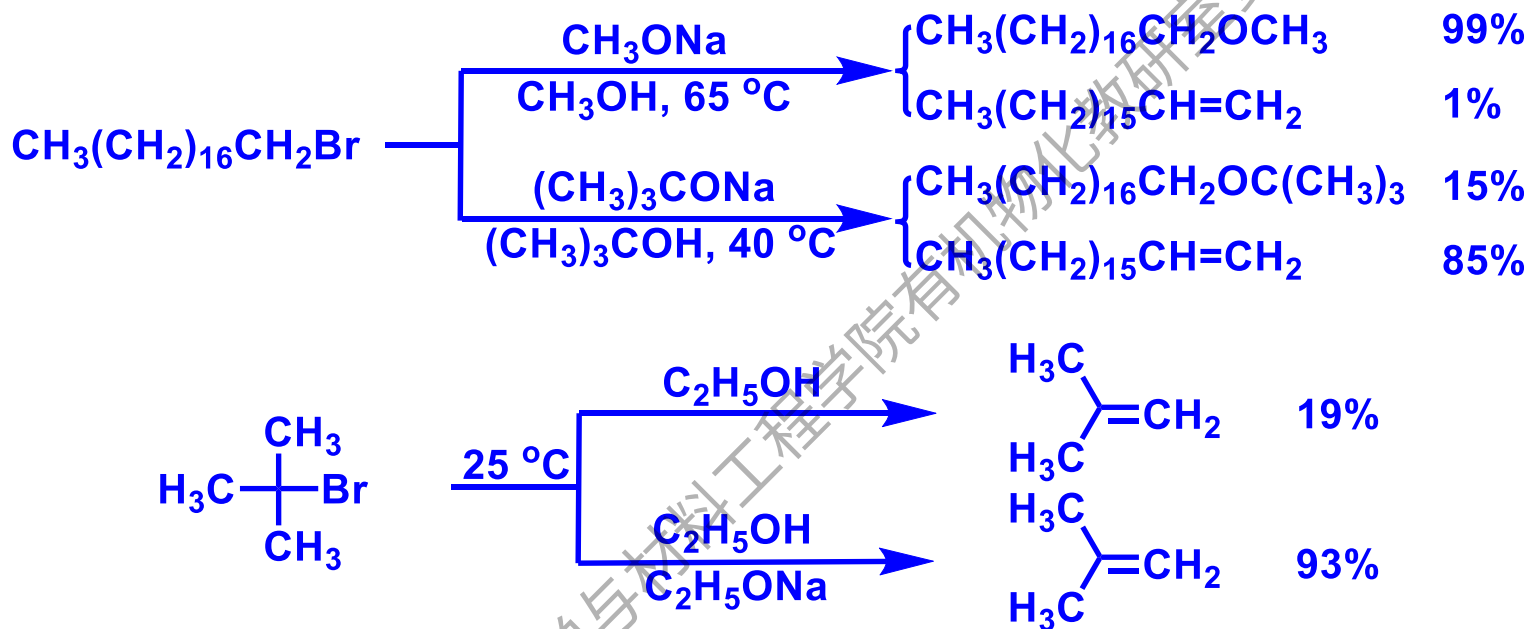


α -C上烃基↑，空间位阻增大，对S_N2反应不利而对S_N1、E1反应有利。

α -C上烃基↑，对进攻 α -C不利，但对进攻 β -H的影响不大，对E2反应有利。

消除反应和取代反应的竞争

亲核试剂的影响



亲核试剂对 $\text{S}_\text{N}1$ 反应影响不大，但对 $\text{S}_\text{N}2$ 反应影响很大。其一般规律是：

亲核试剂的亲核能力 $\uparrow$ ，对 $\text{S}_\text{N}2$ 反应有利。

试剂的亲核性 $\uparrow$ ，碱性 $\downarrow$ ，对 $\text{S}_\text{N}2$ 反应有利。

试剂的亲核性 $\downarrow$ ，碱性 $\uparrow$ ，对E2反应有利。

试剂的体积 $\uparrow$ ，不利于对 $\alpha\text{-C}$ 的进攻，对消除反应有利。

消除反应和取代反应的竞争

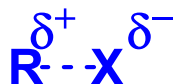
溶剂的影响

S_N1



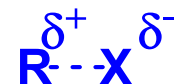
电中性

取代反应



带部分电荷
(电荷增加)

消除反应



$E1$

S_N2



电荷集中



电荷分散在
三个原子上

$E2$



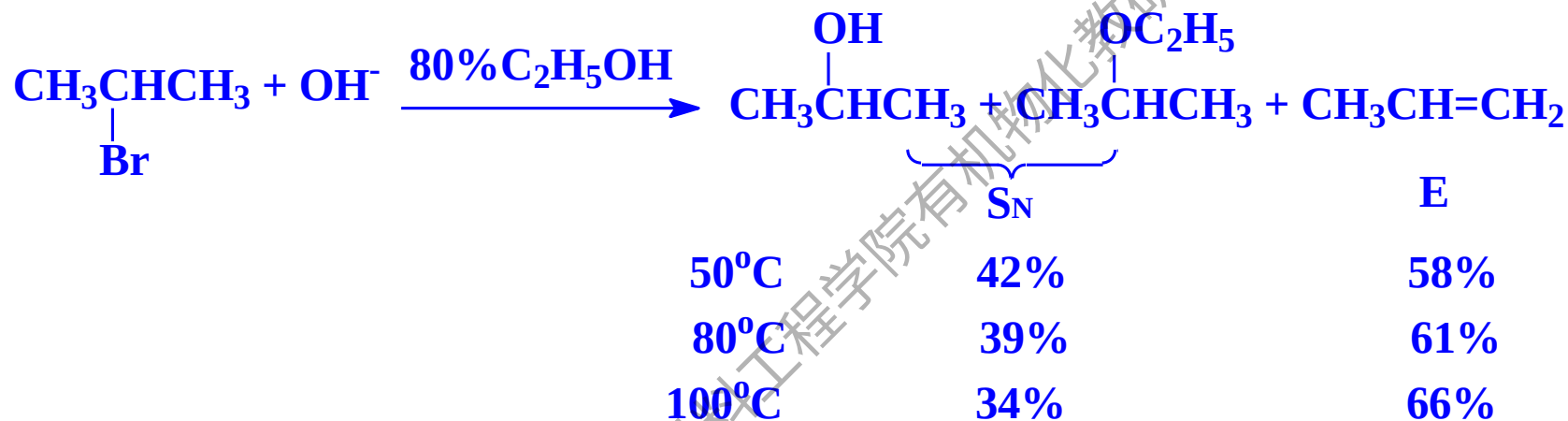
电荷分散在
五个原子上

溶剂的极性 $\uparrow$ ，有利于过渡状态电荷增加的反应，即对 S_N1 、 $E1$ 反应有利。因为极性 $\uparrow$ ，溶剂化作用 $\uparrow$ ，有利于C-X键的解离。

溶剂的极性 $\uparrow$ ，对电荷分散的反应不利，即对 S_N2 、 $E2$ 反应均不利，但对 $E2$ 反应更不利。因为在 $E2$ 反应中，过渡状态的电荷分散程度更大。

消除反应和取代反应的竞争

反应温度的影响

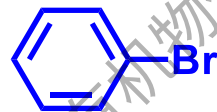
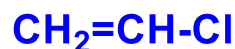


温度升高对S_N反应和E反应均有利，但对E反应更有利。因为消除反应需要拉长C-H键，形成过渡状态所需的活化能较大。

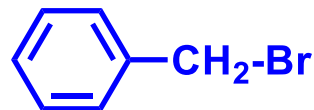
第九节 卤代烯烃和卤代炔烃的化学性质

不饱和和卤代烃

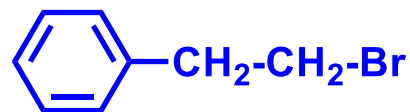
乙烯型、芳基型卤代烃：**C-X键稳定难去卤**



烯丙基型、苄基型：**C-X键活泼易去卤**

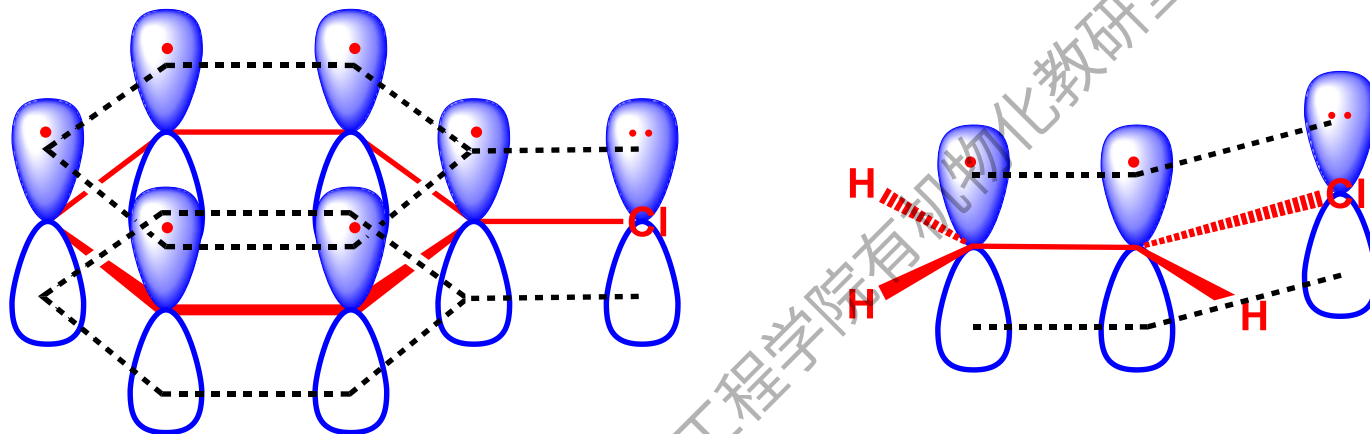


隔离型卤代烯、卤代芳烃：**C-X键活泼性居中**



双键和苯环位置对卤原子活性的影响

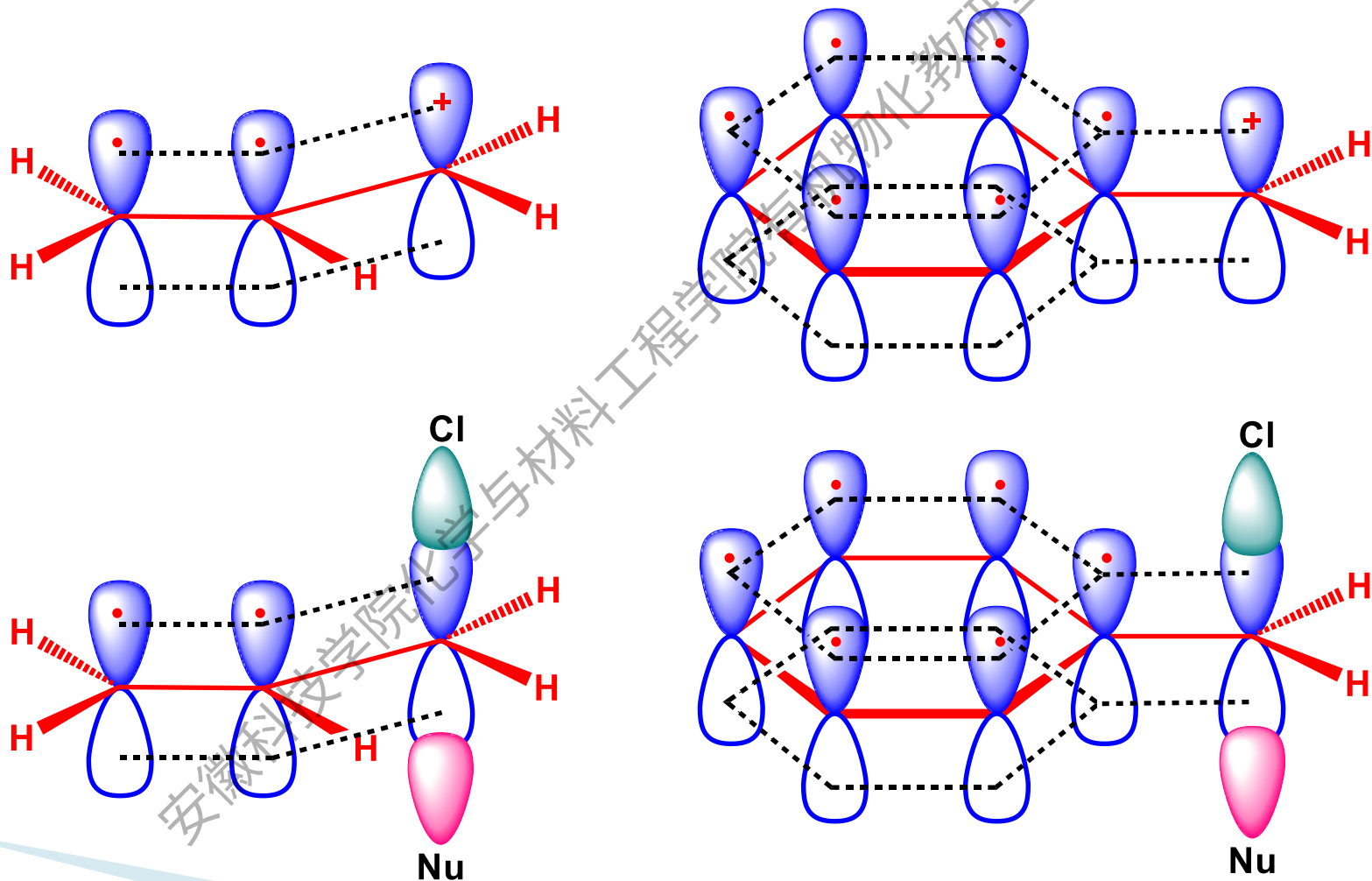
➤ 乙烯型和芳基型卤代烃



	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Cl}$	$\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$	Ph-Cl
键长/nm	0.178	0.172	0.169
键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	799	866	916

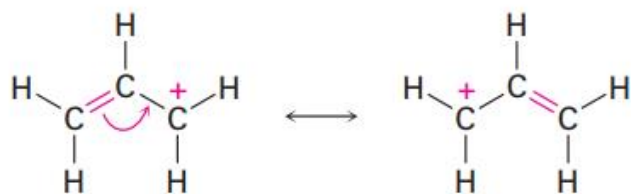
双键和苯环位置对卤原子活性的影响

➤ 烯丙型和苄基型卤代烃

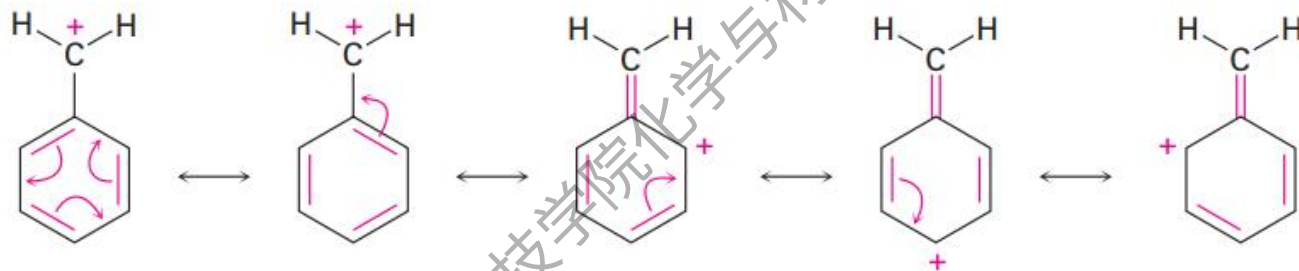
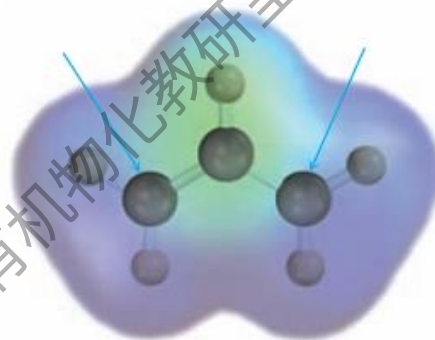


双键和苯环位置对卤原子活性的影响

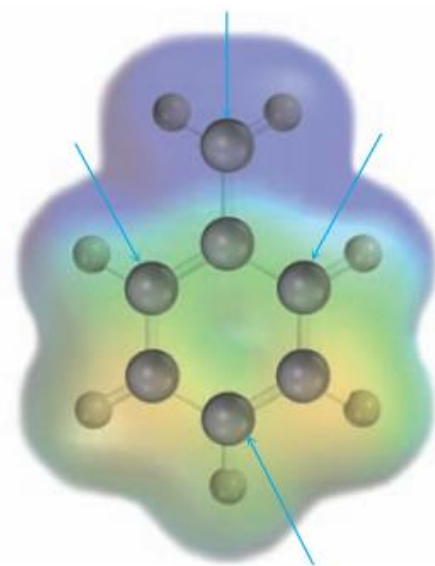
➤ 烯丙型和苄基型卤代烃



Allyl carbocation

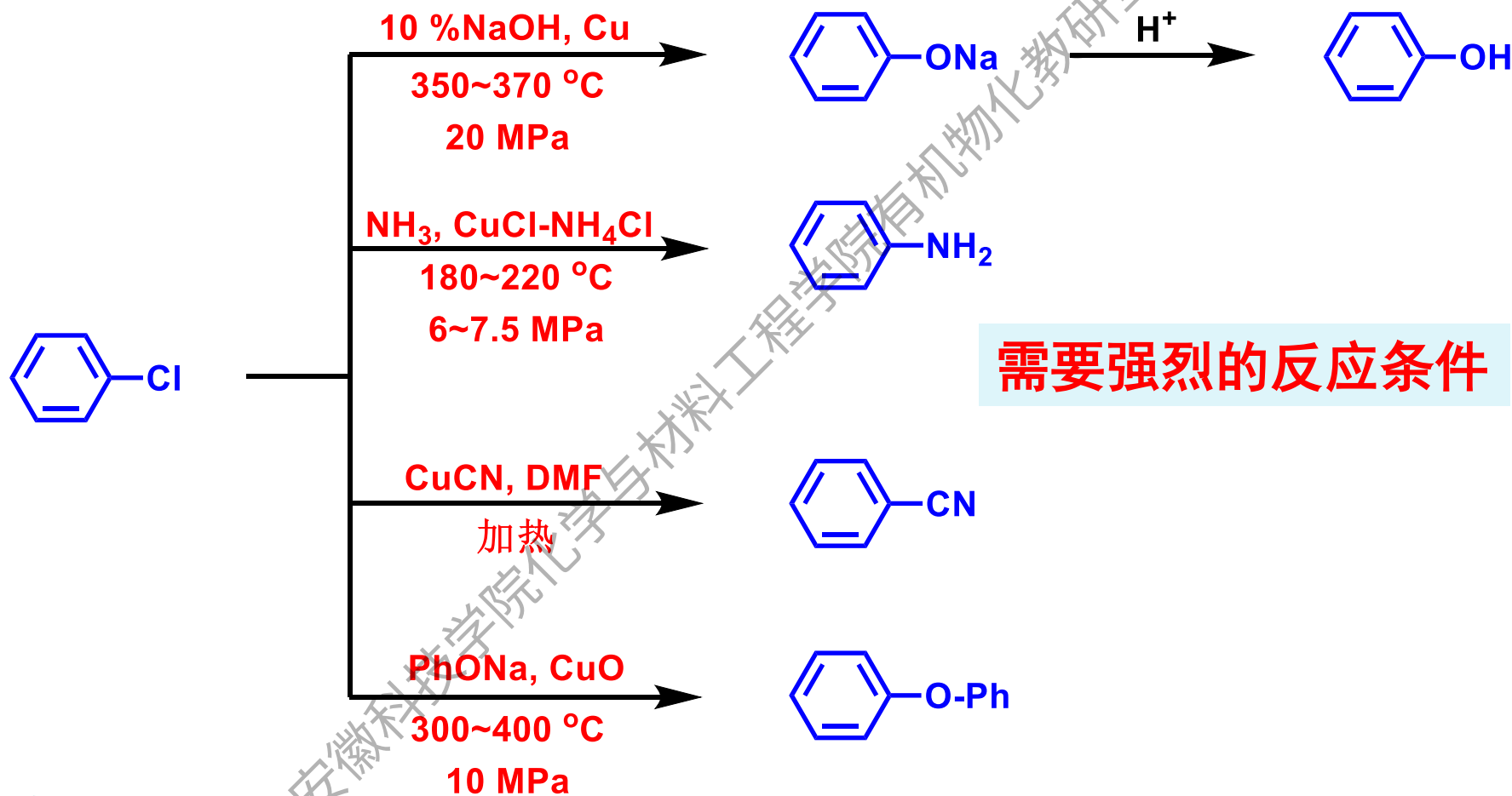


Benzyl carbocation



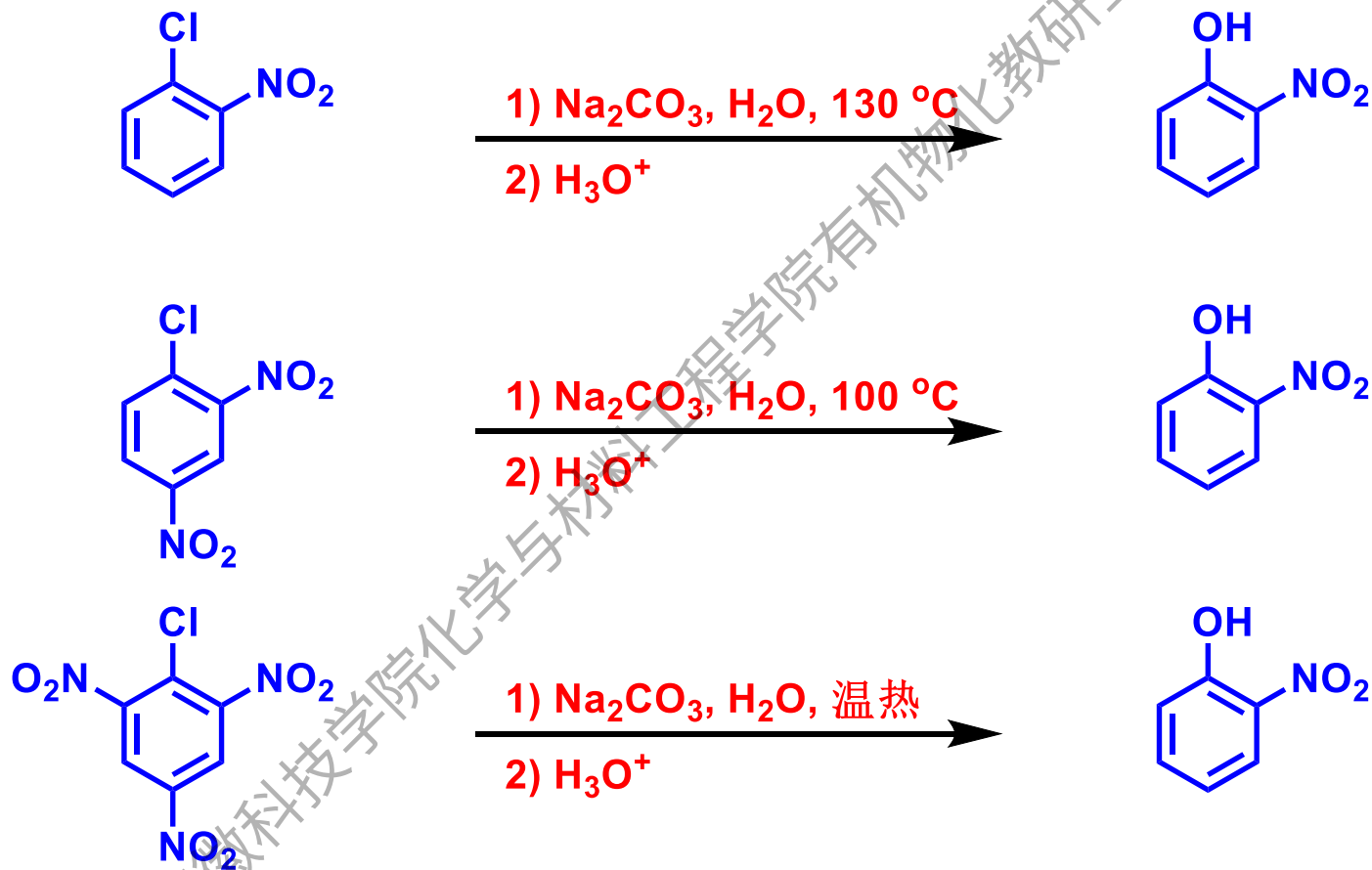
乙烯型和苯基型卤代烃的化学性质

➤ 亲核取代反应



乙烯型和苯基型卤代烃的化学性质

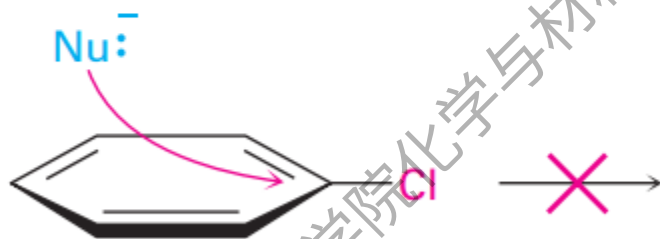
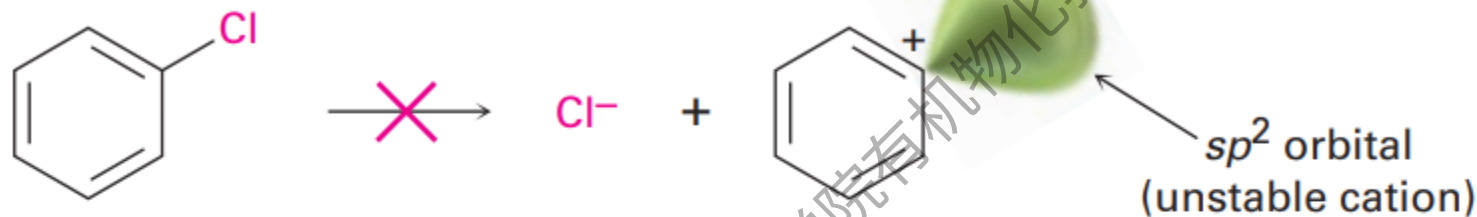
➤ 亲核取代反应



结论：卤原子的邻对位连有吸电子基团有利于亲核取代反应的进行

乙烯型和苯基型卤代烃的化学性质

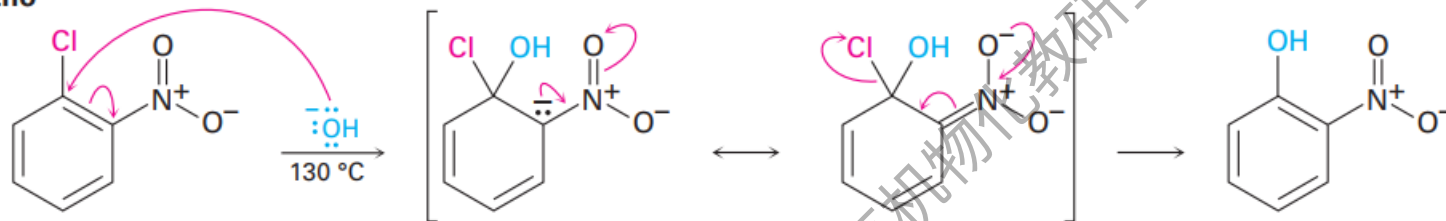
➤ 苯基型卤代烃亲核取代反应机理



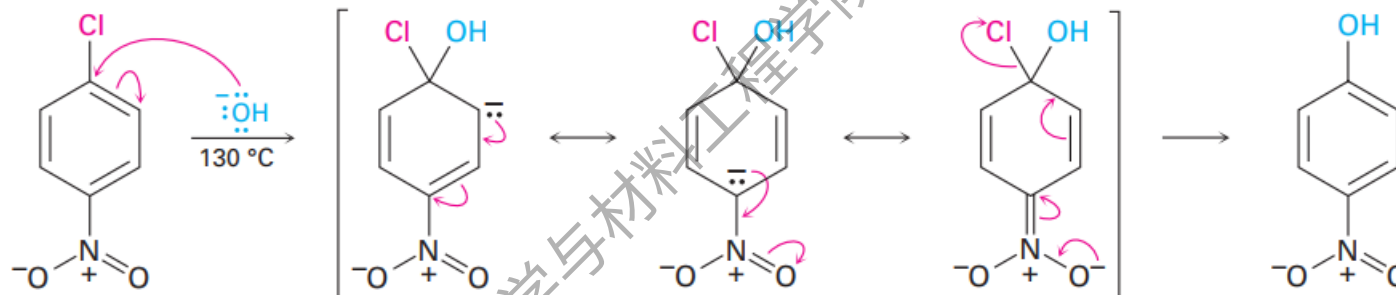
乙烯型和苯基型卤代烃的化学性质

➤ 苯基型卤代烃亲核取代反应机理——加成消除机理 S_NAr2

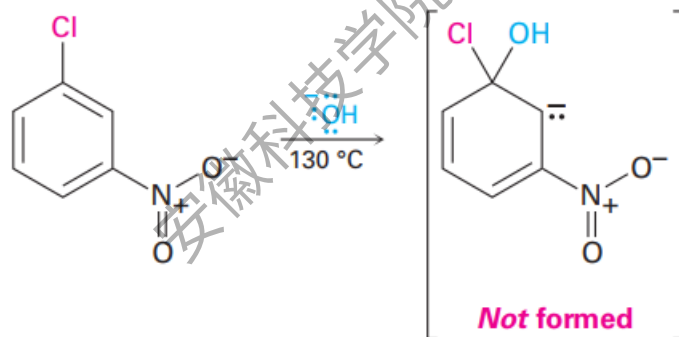
Ortho



Para

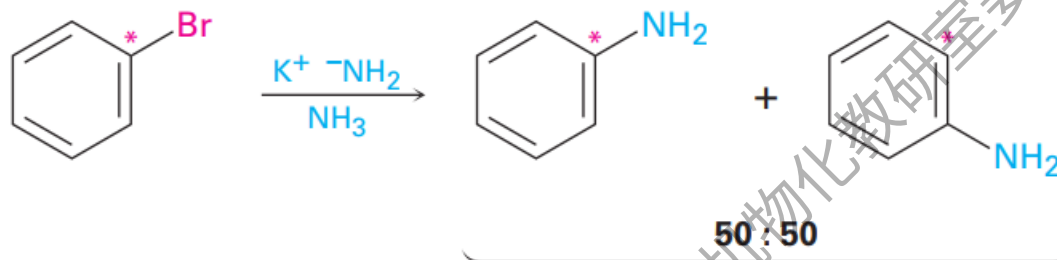


Meta



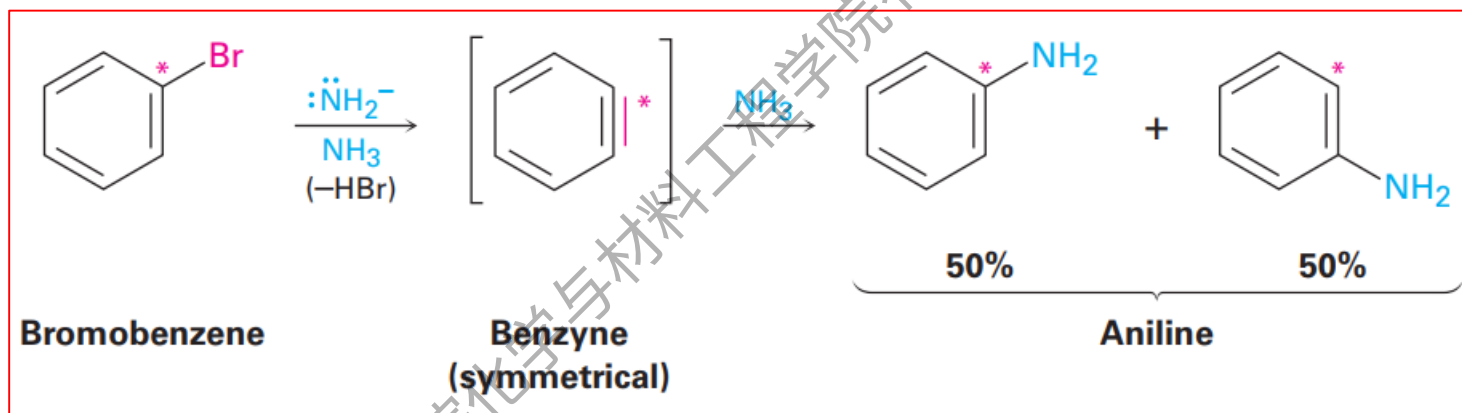
乙烯型和苯基型卤代烃的化学性质

➤ 苯基型卤代烃亲核取代反应机理——消除加成机理Benzyne



Bromobenzene

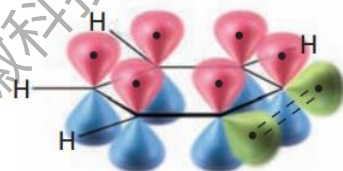
Aniline



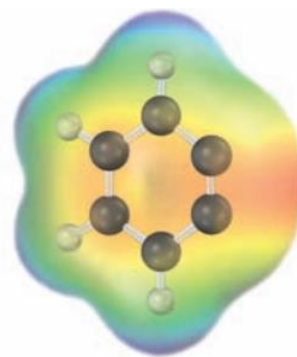
Bromobenzene

Benzyne
(symmetrical)

Aniline



Side view

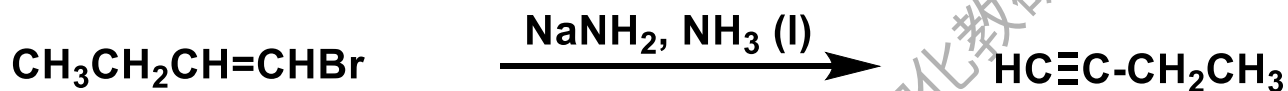


Benzyne

乙烯型和苯基型卤代烃的化学性质

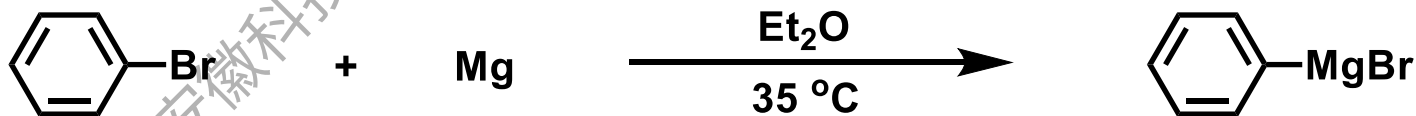
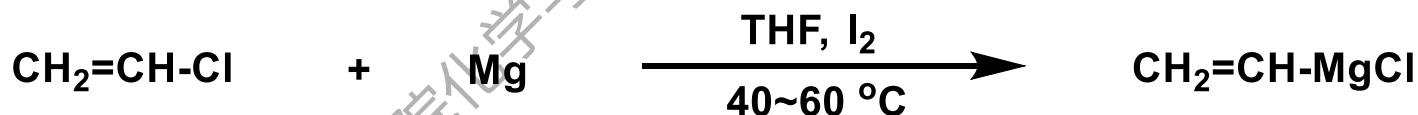
➤ 消除反应

消除反应活性下降, 只有在强碱加热时才发生消除。



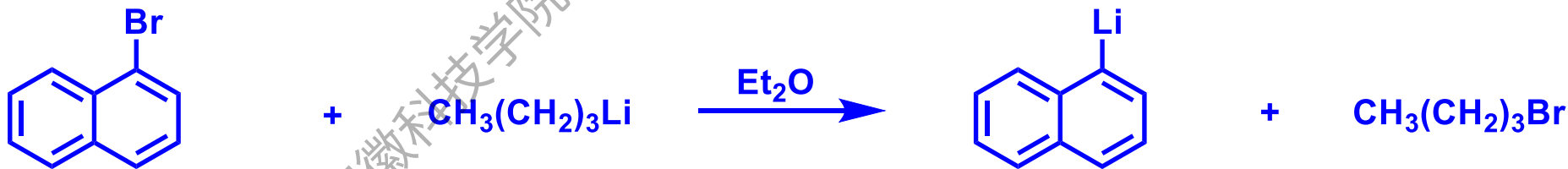
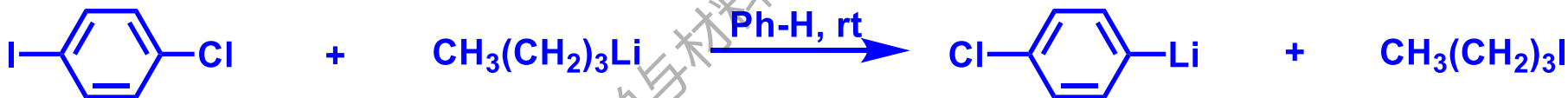
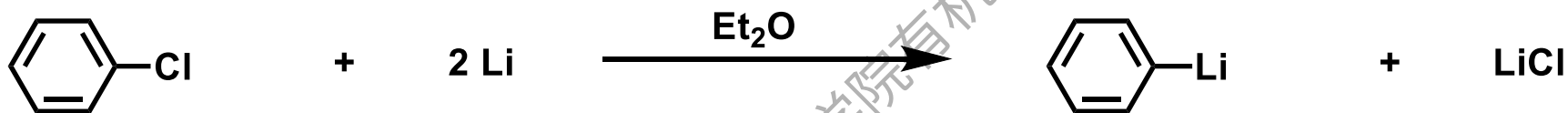
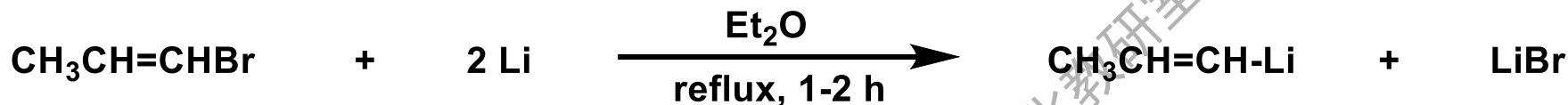
➤ 与金属反应

可以与金属反应, 需使用四氢呋喃为溶剂或较强烈的条件。



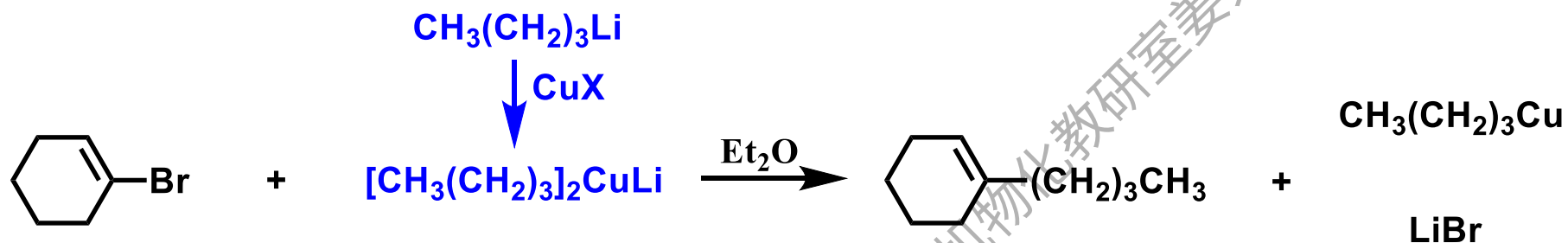
乙烯型和苯基型卤代烃的化学性质

➤ 与金属反应

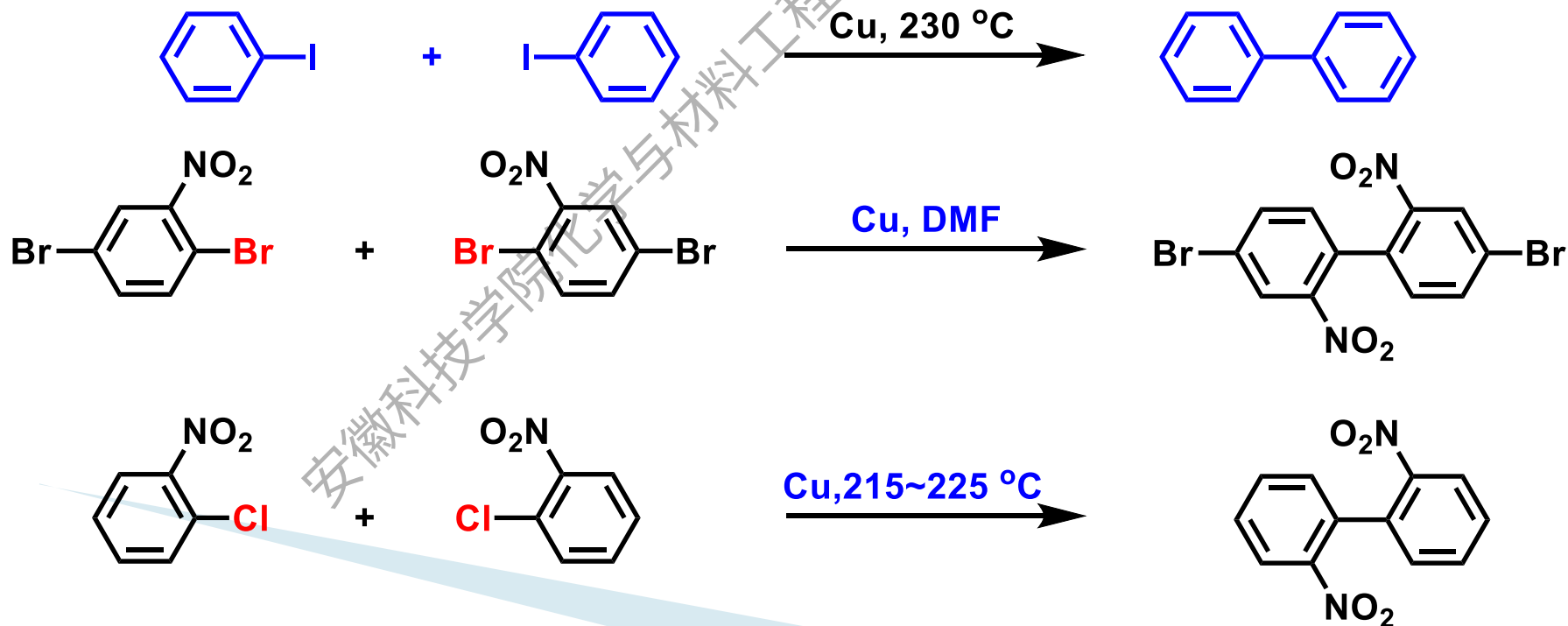


乙烯型和苯基型卤代烃的化学性质

➤ 与金属反应

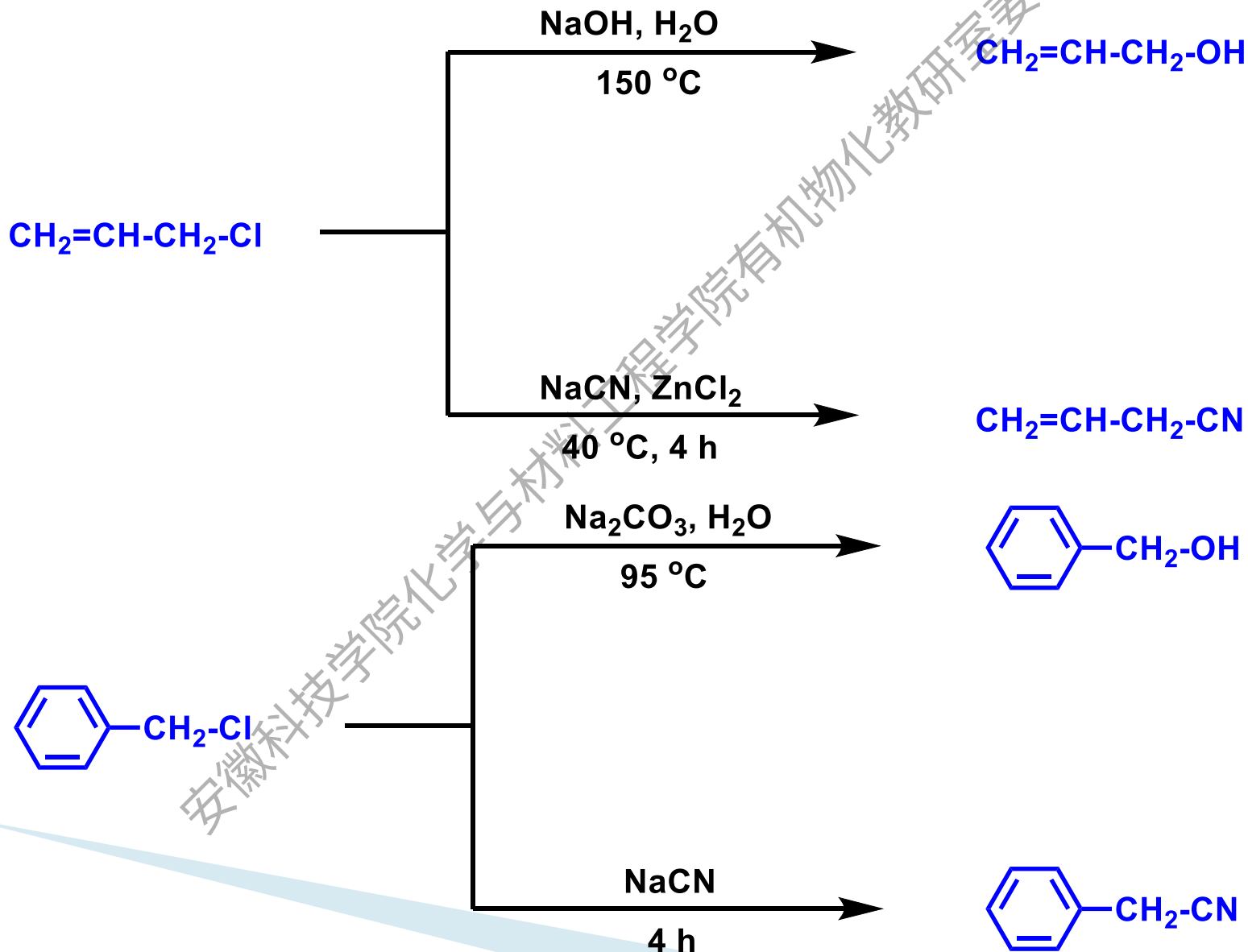


Ullmann Reaction



烯丙型和苄基型卤代烃的化学性质

➤ 亲核取代反应



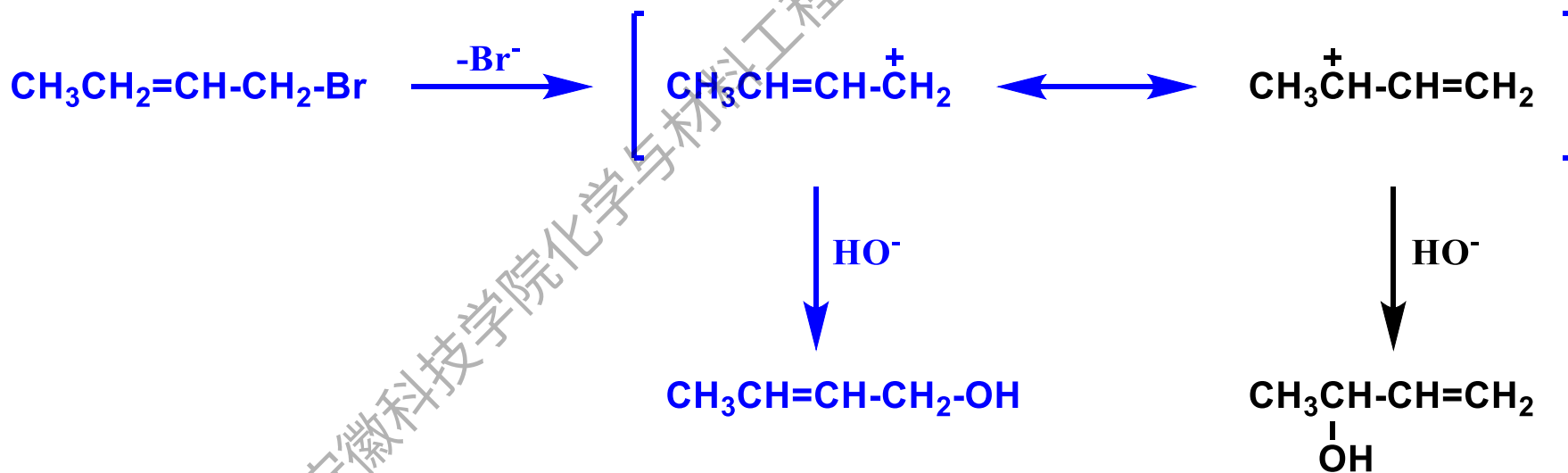
烯丙型和苄基型卤代烃的化学性质

➤ 亲核取代反应

烯丙位C-X活泼，容易进行S_N1和S_N2反应以及与金属反应。

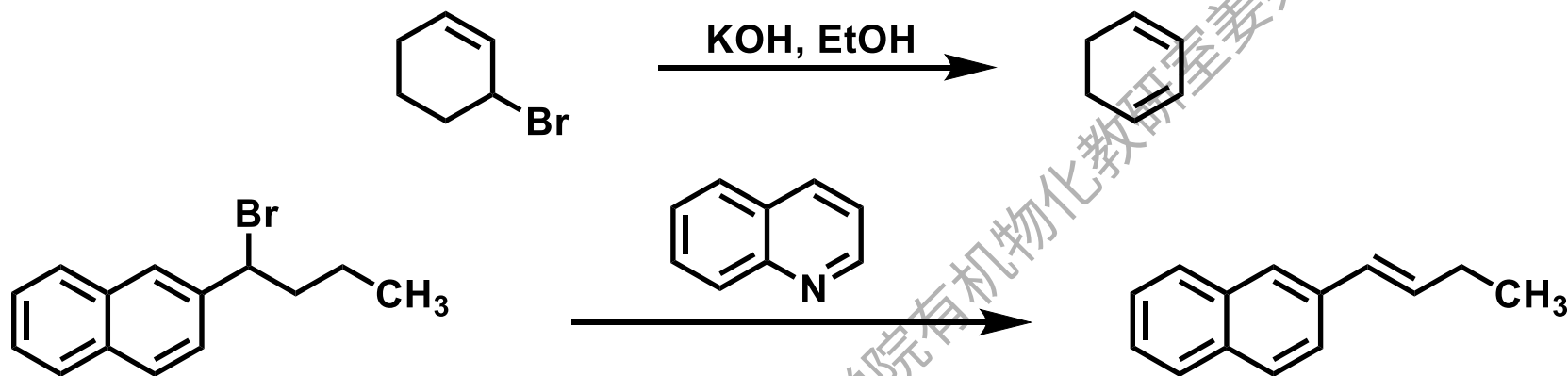
S_N1：中间体稳定，p-π共轭；

S_N2：过渡态的中心碳与π键有一定程度共轭稳定，有利于降低活化能，使反应迅速完成。



烯丙型和苄基型卤代烃的化学性质

➤ 消除反应



➤ 与金属反应

