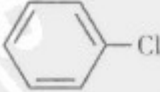
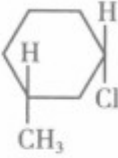


# 卤代烷 亲核取代反应

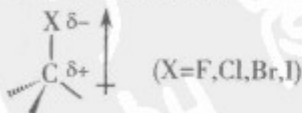
## 一、卤代烷的定义、分类、命名和物理性质

定义	卤代烷 (alkylhalide) 是烷烃分子中一个或多个氢原子被卤素取代后的化合物。一般用 $RX$ 表示, $R$ 为烷基, $X$ 为卤原子 ( $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ )		
分类	<p>根据卤原子种类不同</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>氟代烷 <math>RF</math></li> <li>氯代烷 <math>RCl</math></li> <li>溴代烷 <math>RBr</math></li> <li>碘代烷 <math>RI</math></li> </ul> <p>根据卤原子数目不同</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>一卤代烷 <math>CH_3Cl</math></li> <li>二卤代烷 <math>BrCH_2CH_2Br</math></li> <li>多卤代烷 <math>\begin{array}{c} ClCHCHCl \\   \quad   \\ Cl \quad Cl \end{array}</math></li> </ul> <p>根据卤原子所连碳的类型不同</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>伯卤代烷 <math>\begin{array}{c} CH_3CH_2CH_2CH_2 \\   \\ X \end{array}</math></li> <li>仲卤代烷 <math>\begin{array}{c} CH_3CH_2CHCH_3 \\   \\ X \end{array}</math></li> <li>叔卤代烷 <math>(CH_3)_3C-X</math></li> </ul>		
命名	普通命名法	<div> <math>CH_3I</math> 碘甲烷 methyl iodide </div> <div> <math>CH_2=CHCH_2Br</math> 烯丙基溴 allyl iodide </div> <div> <math>\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3CCH_3 \\   \\ Br \end{array}</math> 溴代叔丁烷 tert-butyl bromide </div> <div>  氯苯 phenyl chloride </div>	简单的一卤代烷常以相应的烃作母体,称为“卤(代)某烷”;也可按与卤原子相连的烃基名称称为“某基卤”

续表

命名	系统命名法	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{3-甲基-5-氯戊烷} \\ \text{3-chloro-5-methylheptane} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Br}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{(R)-2-溴丁烷} \\ \text{(R)-2-bromobutane} \end{array}$  <p>(1R, 3S) -1- 甲基 -3- 氯环己烷 (1S, 3R) -1-chloro-3-methylcyclohexane</p>	以相应的烃作母体，把卤原子作为取代基。编号、命名的原则与烷烃的命名相同
	俗名	$\text{CHCl}_3$ 氯仿 chloroform $\text{CHI}_3$ 碘仿 iodoform	有些多卤代烷有常用的俗名
物理性质	性状	常见的卤代烷为液体，除氟代烷和少数一氯代烷外，其他卤代烷均比水重。卤代烷难溶于水，易溶于醇、醚、烃等有机物，二氯甲烷、氯仿等是常用的有机溶剂	
	波谱性质	IR: 碳卤键的伸缩振动吸收峰 $\text{C}-\text{F}$ $1000 \sim 1400\text{cm}^{-1}$ ; $\text{C}-\text{Cl}$ $600 \sim 850\text{cm}^{-1}$ ; $\text{C}-\text{Br}$ $500 \sim 700\text{cm}^{-1}$ ; $\text{C}-\text{I}$ $500 \sim 600\text{cm}^{-1}$ $^1\text{H-NMR}$ : 由于卤原子的吸电子诱导效应， $\alpha\text{-H}$ 的化学位移值明显移向低场，且诱导效应具有加和性。例如： $\text{FCH}_3$ $\text{ClCH}_3$ $\text{BrCH}_3$ $\text{ICH}_3$ $\text{Cl}_2\text{CH}_2$ $\text{Cl}_3\text{CH}$ $(\delta)$ 4.3 3.2 2.2 2.2 5.3 7.3	

## 二、卤代烷的结构 诱导效应

卤代烷的结构	<p>与卤素相连的碳原子为 <math>sp^3</math> 杂化，碳与卤素以 <math>\sigma</math> 键相连，价键间的夹角接近 <math>109^\circ 28'</math>。卤素的电负性比碳大，碳卤键为极性共价键，成键电子对偏向卤素，碳原子带部分正电荷，卤原子带部分负电荷</p> 
诱导效应	<p>定义 由于成键原子间电负性不同，使成键电子对偏向一方而发生极化的现象称为诱导效应 (inductive effect)</p>

续表

诱导效应	分类	<p>(1) 吸电子诱导效应 (-I): 比氢原子“吸”电子的原子或基团的电效应  (2) 供电子诱导效应 (+I): 比氢原子“给”电子的原子或基团的电效应</p> $\begin{array}{ccc} \delta+ & \delta- & \\ Y & \longrightarrow & CR_3 \\ Y & \text{具有} +I \text{效应} & \end{array} \quad \begin{array}{c} H- \\ \text{标准} \end{array} \quad \begin{array}{ccc} \delta- & \delta+ & \\ X & \longleftarrow & CR_3 \\ X & \text{具有} -I \text{效应} & \end{array}$ <p>卤素具有吸电子诱导效应。四种卤原子的 -I 效应大小与它们的电负性大小顺序一致, 即氟 &gt; 氯 &gt; 溴 &gt; 碘</p>
	特点	<p>(1) 诱导效应沿着共价键在碳链上传递  (2) 电效应随距离的增加而迅速减弱, 一般通过三根单键以后基本消失</p> $\begin{array}{ccccc} \delta\delta+ & \delta\delta+ & \delta+ & & \\ C & \longrightarrow & C & \longrightarrow & C & \longrightarrow & Cl \\ \gamma & & \beta & & \alpha & & \end{array}$

## 三、化学性质

亲核取代反应	通式	$\text{Nu}^- + \text{R}-\text{X} \longrightarrow \text{R}-\text{Nu} + \text{X}^-$ $\text{Nu}: + \text{R}-\text{X} \longrightarrow \text{R}-\text{Nu}^+ + \text{X}^-$ <div>亲核试剂   底物                      产物   离去基团</div>	
	常见的亲核取代反应	水解: $\text{R}-\text{X} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R}-\text{OH} + \text{HX}$ $\text{CH}_3\text{Br} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{OH} + \text{NaBr}$	用于研究亲核取代反应机制 可用于合成醇
		Williamson 反应: $\text{R}-\text{X} + \text{R}'\text{ONa} \longrightarrow \text{R}-\text{O}-\text{R}' + \text{NaX}$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHONa} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_3 + \text{NaBr}$	是合成醚的常用方法
		氨解: $\text{R}-\text{X} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{R}-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{X}^- \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	用于制备胺类化合物
		氰解: $\text{R}-\text{X} + \text{NaCN} \longrightarrow \text{R}-\text{CN} + \text{NaX}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaCN} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} + \text{NaBr}$ $\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	用于合成增加一个碳原子的化合物

续表

亲核取代反应	<p>常见的亲核取代反应</p> <p>与硝酸银作用:</p> $\text{RX} + \text{AgNO}_3 \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{RONO}_2 + \text{AgX} \downarrow$ <p>不同卤代烷的反应活性次序: <math>3^\circ\text{RX} &gt; 2^\circ\text{RX} &gt; 1^\circ\text{RX}</math></p> <p>卤素交换反应:</p> $\text{RX} + \text{NaI} \xrightarrow{\text{丙酮}} \text{RI} + \text{NaX} \quad (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3 + \text{NaI} \xrightarrow[25^\circ\text{C}]{\text{丙酮}} \text{CH}_3\text{CH}(\text{I})\text{CH}_3 + \text{NaBr} \downarrow$	<p>根据沉淀颜色鉴别卤代烷</p> <p>由氯代烷和溴代烷制备碘代烷</p>
消除反应	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{NaOH/C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{Br})(\text{CH}_3)\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">71%                      29%</p> $\text{CH}_3\text{C}(\text{Br})(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{NaOH}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$ <p>卤代烷消除反应活性顺序: <math>3^\circ\text{RX} &gt; 2^\circ\text{RX} &gt; 1^\circ\text{RX}</math></p>	<p>大多服从扎衣采夫规则(优先消除含氢较少的<math>\alpha</math>碳上的氢,或主要生成双键碳上取代基较多的烯烃)。带有芳环或不饱和键的卤代烃消除时倾向于生成稳定的具有共轭体系的产物</p>
与金属反应	<p>(1) 格氏试剂的生成及性质:</p> $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{无水乙醚}} \text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{无水乙醚}} \text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ $\text{RMgX} \begin{cases} \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{RC(=O)OMgX} \\ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RH} + \text{Mg(OH)X} \\ \xrightarrow{\text{O}_2} \text{ROMgX} \end{cases}$ $\text{RMgX} + \begin{bmatrix} \text{H}-\text{X} \\ \text{H}-\text{OR}^1 \\ \text{H}-\text{NH}_2 \\ \text{H}-\text{OCOR}^1 \\ \text{H}-\text{C}\equiv\text{CR}^1 \end{bmatrix} \longrightarrow \text{RH} + \begin{bmatrix} \text{MgX}_2 \\ \text{MgX(OR}^1) \\ \text{MgX(NH}_2) \\ \text{R}^1\text{COOMgX} \\ \text{R}^1\text{C}\equiv\text{CMgX} \end{bmatrix}$	<p>制备格氏试剂必须用无水乙醚(或四氢呋喃)做溶剂,仪器及试剂应绝对干燥,反应最好在氮气保护下进行,以避免与空气接触</p> <p>格氏试剂中带负电的碳具有强亲核性</p>

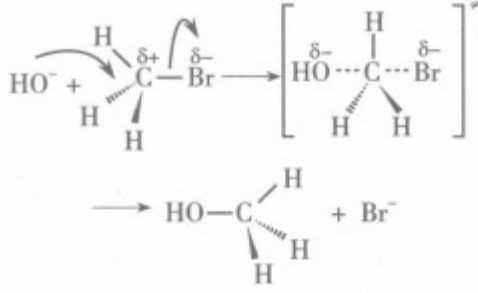
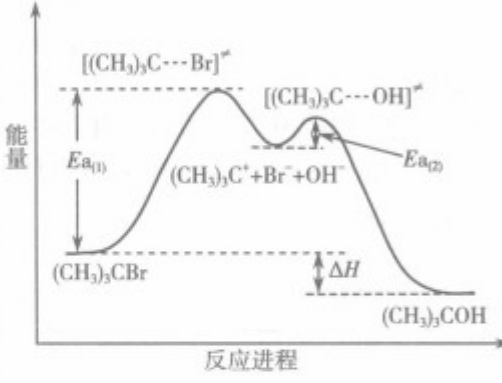
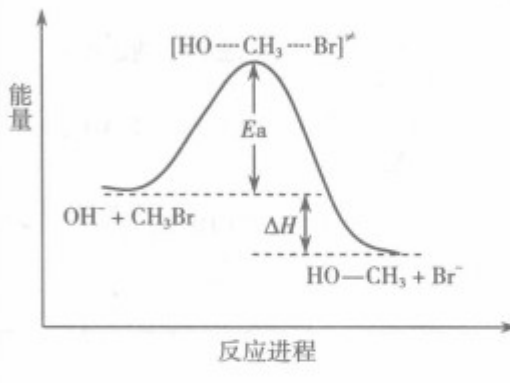
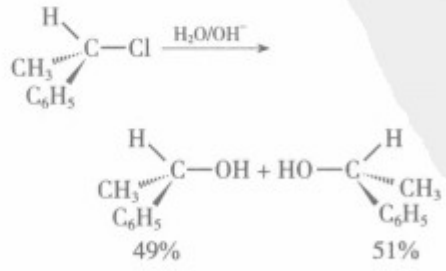
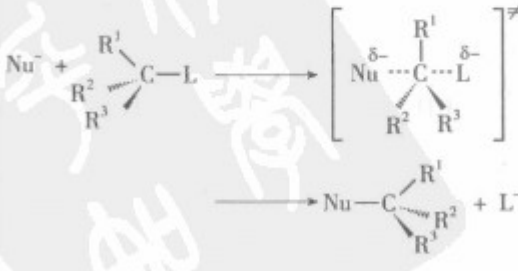
续表

与金属反应	$\text{>C=O} + \text{RMgX} \xrightarrow{\text{无水乙醚}} \text{>C} \begin{matrix} \text{OMgX} \\ \text{R} \end{matrix} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{>C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{R} \end{matrix}$ <p>(2) 烷基锂的生成:</p> $\text{R-X} + \text{Li} \xrightarrow{\text{己烷}} \text{R-Li}$ $\text{Cyclopentadiene} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Li} \longrightarrow \text{Cyclopentadienyl-Li}^+ + \text{C}_6\text{H}_6$	<p>烷基锂性质与格氏试剂相似, 但比格氏试剂更活泼且价格更贵</p>
还原反应	<p>(1) 催化氢化(氢解):</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{HCl}$ <p>(2) 金属还原:</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{\text{Zn}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ <p>(3) 氢化锂铝、硼氢化钠还原:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3 + \text{LiAlH}_4 \xrightarrow{\text{THF}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{NaBH}_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<p><math>\text{LiAlH}_4</math> 遇水即分解放出氢气, 还原反应需在无水条件下进行; <math>\text{NaBH}_4</math> 还原能力比氢化锂铝弱, 还原过程中分子内羧基、氰基、酯基等基团可以保留不被还原</p>

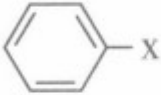
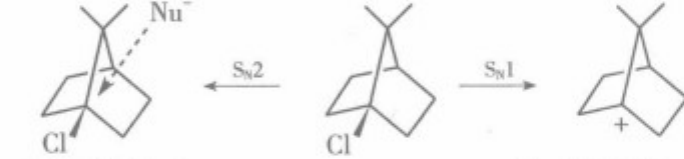
## 四、亲核取代反应机制及影响因素

反应类型	单分子亲核取代 ( $\text{S}_{\text{N}}1$ )	双分子亲核取代 ( $\text{S}_{\text{N}}2$ )
代表反应	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{OH}^- \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Br}^-$	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$
动力学特征	<p>动力学一级反应:</p> $V_{(\text{CH}_3)_3\text{CBr}} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$	<p>动力学二级反应:</p> $V_{\text{CH}_3\text{Br}} = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$

续表

反应机制	<p>反应分两步进行, 生成碳正离子中间体</p> <p>(1) <math>(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br} \rightleftharpoons [(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\delta+} \cdots \text{Br}^{\delta-}]^{\ddagger} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Br}^-</math> (慢反应)</p> <p>(2) <math>(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons [(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\delta+} \cdots \text{OH}^{\delta-}]^{\ddagger} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}</math> (快反应)</p>	<p>反应一步完成, 新键的形成和旧键的断裂同时进行</p> 
反应能量变化		
立体化学	<p>产物外消旋化。但大多数情况下, 在外消旋化的同时, 还出现一部分构型的转化, 即构型转化产物的量超过构型保持产物的量</p> <p>  </p> <p>构型转化与构型保持产物的比例与碳正离子的稳定性有关。生成的碳正离子越稳定, 外消旋化越彻底</p>	<p>产物构型完全转化, 即亲核试剂从离去基团的背面进攻中心碳原子, 产物中心碳原子的构型发生翻转, 也称瓦尔登转化</p> <p>  </p>

续表

影响亲核取代反应的因素	烃基的结构	<p>(1) 不同卤代烷进行 <math>S_N1</math> 反应的相对活性次序是：  <math>3^\circ \text{RX} &gt; 2^\circ \text{RX} &gt; 1^\circ \text{RX} &gt; \text{CH}_3\text{X}</math></p> <p>(2) 烯丙型卤烃和苄基型卤烃发生 <math>S_N1</math> 反应的活性比相应的卤代烷大得多，原因是生成的碳正离子相当稳定（见第七章）</p> <p>(1) 不同卤代烷进行 <math>S_N2</math> 反应的相对活性次序是：  <math>\text{CH}_3\text{X} &gt; 1^\circ \text{RX} &gt; 2^\circ \text{RX} &gt; 3^\circ \text{RX}</math></p> <p>(2) 同是一级卤代烷，<math>\alpha</math>-碳上取代基越多，<math>S_N2</math> 反应速率越慢</p> <p>(3) 烯丙型卤烃和苄基型卤烃发生 <math>S_N2</math> 反应的活性比相应的卤代烷大得多，原因是生成的 <math>S_N2</math> 反应过渡态比较稳定（见第七章）</p> <p>乙烯型卤烃和卤苯型化合物无论发生 <math>S_N1</math> 反应还是 <math>S_N2</math> 反应都很困难，因为 C-X 键键长短，键能大，不易断裂</p> <p style="text-align: center;"> <math>\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}</math>  </p> <p>卤原子连在桥头碳上的桥环化合物无论按 <math>S_N1</math> 还是 <math>S_N2</math> 机制，反应活性都非常低，很难发生亲核取代</p> <p style="text-align: center;">  </p> <p style="text-align: center;">亲核试剂进攻中心碳原子受阻      很难伸展成平面型碳正离子</p>
	离去基团	<p>反应受离去基团离去能力的影响较大</p> <p>烃基相同时，卤代烷的亲核取代反应活性次序是：  <math>\text{RI} &gt; \text{RBr} &gt; \text{RCl} &gt; \text{RF}</math></p> <p>反应受离去基团离去能力的影响相对较小</p> <p>烃基相同时，卤代烷的亲核取代反应活性次序是：  <math>\text{RI} &gt; \text{RBr} &gt; \text{RCl} &gt; \text{RF}</math></p>
	亲核试剂	<p>反应速率只取决于 C-X 键的解离，而与亲核试剂无关，故亲核试剂亲核性的大小对 <math>S_N1</math> 反应无明显的影响</p> <p>亲核试剂参与了过渡态的形成，增加亲核试剂的浓度以及增强亲核试剂的亲核性都将有利于反应的进行</p>
	溶剂的极性	<p>质子性溶剂（如水、醇、羧酸）有利于 <math>S_N1</math> 反应</p> <p>溶剂的极性越大，越有利于 <math>S_N1</math> 反应进行</p> <p>极性非质子性溶剂（如 DMF, DMSO）有利于 <math>S_N2</math> 反应</p> <p>当亲核试剂是负离子时，溶剂极性越强，越不利于反应的进行；当亲核试剂是中性分子时，溶剂的极性越强，对反应越有利</p>
	竞争反应	<p>单分子消除反应 (<math>E1</math>)</p> <p>双分子消除反应 (<math>E2</math>)</p>

## 五、消除反应的机制及影响因素

反应类型	单分子消除 (E1)	双分子消除 (E2)
动力学特征	动力学一级反应, 反应速率只与底物的浓度成正比	动力学二级反应, 反应速率与底物的浓度和进攻试剂的浓度成正比
反应机制	<p>反应分两步进行:</p> $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{X} \\   \quad   \end{array} \xrightleftharpoons{\text{慢}} \left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{C}\cdots\text{X} \\   \quad   \end{array} \right]^\ddagger \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{C}^+ \\   \quad   \end{array} + \text{X}^-$ $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{C}^+ \\   \quad   \end{array} + \text{B}^- \xrightleftharpoons{\text{快}} \left[ \begin{array}{c} \text{B}\cdots\text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}=\text{C} \\   \quad   \end{array} \right]^\ddagger \rightarrow \text{>C=C<} + \text{HB}$	<p>反应一步完成:</p> $\text{B}^- + \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \quad \text{X} \end{array} \rightleftharpoons \left[ \begin{array}{c} \text{B}\cdots\text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}=\text{C}- \\   \quad   \\ \quad \text{X} \end{array} \right]^\ddagger \rightarrow \text{>C=C<} + \text{HB} + \text{X}^-$
立体化学	<p>E1 反应经历碳正离子中间体, 对卤代烃中卤原子和 <math>\alpha</math>-H 之间的立体要求不高 E2 反应过渡态中的轨道结合状态:</p>	



续表

立体化学	<p>要求两个被消除的原子或基团(X, H)和与它们相连的两个碳原子(即X—C—C—H)在反式共平面的位置上。例如:</p> <div style="text-align: center;"> <p>赤式(1<i>R</i>,2<i>R</i>) <span style="margin-left: 100px;">顺-1,2-二苯基-1-丙烯</span></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>苏式(1<i>R</i>,2<i>S</i>) <span style="margin-left: 100px;">反-1,2-二苯基-1-丙烯</span></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>反-1-甲基-2-氯环己烷</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>顺-1-甲基-2-氯环己烷 <span style="margin-left: 50px;">(主产物)</span></p> </div>
	<p>烃基的结构: 卤代烷无论按 E1 机制还是 E2 机制进行反应, 其相对反应活性次序都是: <math>3^\circ \text{RX} &gt; 2^\circ \text{RX} &gt; 1^\circ \text{RX}</math></p>
	<p>试剂的碱性: 稀碱或弱碱条件下, 仲和叔卤代烷易发生 E1 消除; 但在浓的强碱及低极性溶剂中, 它们可从 E1 转成 E2 消除为主。伯卤代烷由于不易生成碳正离子, 因此 E1 反应十分困难, 在浓的强碱存在下, 发生 E2 反应, 但反应速度也很慢</p>

## 六、消除反应与亲核取代反应的竞争

卤代烷的结构

在强碱和极性较小的溶剂的反应条件下，直链的伯卤代烷主要得取代产物（S<sub>N</sub>2），仲和叔卤代烷更多得消除产物（E2）。例如：

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \underset{90\%}{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5} + \underset{10\%}{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2}$$

$$(\text{CH}_3)_3\text{CBr} \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \underset{93\%}{\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2} + \underset{7\%}{(\text{CH}_3)_3\text{COC}_2\text{H}_5}$$

α-C 上连有支链的伯卤代烷因空间位阻导致 S<sub>N</sub>2 反应速率减慢，有利于试剂对 α-H 的进攻，E2 反应产物的比例相应增加。例如：

$\text{R}-\text{Br} \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}}$	S <sub>N</sub> 2产物	+	E2产物
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	91%		9%
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$	40%		60%

在无强碱存在时，卤代烷主要发生 S<sub>N</sub>1 和 E1 反应，并以 S<sub>N</sub>1 为主。但 α-C 上支链增多时，E1 的比例会增加。例如：

$\text{R}-\text{Br} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	S <sub>N</sub> 1产物	+	E1产物
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$	95%		5%
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	81%		19%

如果卤代烷消除后能生成稳定的 π-π 共轭体系，会增加反应速率，提高消除反应产率。例如：

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa} \xrightarrow[55^\circ\text{C}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \underset{99\%}{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3} + \underset{1\%}{\text{CH}_2=\text{CH}_2}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \xrightarrow[55^\circ\text{C}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \underset{5.4\%}{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5} + \underset{94.6\%}{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2}$$

试剂的结构和性质

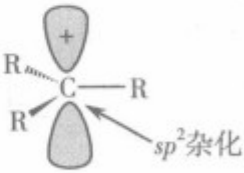
试剂的影响主要表现在双分子反应中。若试剂的碱性强，浓度大，体积大，则有利于试剂进攻 β-H，形成 E2 过渡态，生成消除产物。若试剂的亲核性强，浓度大，体积小，则有利于进攻 α-C，形成 S<sub>N</sub>2 过渡态，生成取代产物。例如：

$$\text{CH}_3\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \underset{25\%}{\text{CH}_3\underset{\text{OCH}_2\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3} + \underset{75\%}{\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2}$$

续表

试剂的结构和性质	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 & \xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{\text{CH}_3\text{COONa}} & \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\   & &   \\ \text{Cl} & & \text{OCOCH}_3 \end{array} \quad 100\%$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br} \xrightarrow[\text{ROH}]{\text{RONa}} \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ <table style="width: 100%;"> <tr> <td><math>\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}</math></td> <td>62%</td> <td>38%</td> </tr> <tr> <td><math>(\text{CH}_3)_3\text{COK}, (\text{CH}_3)_3\text{COH}</math></td> <td>92%</td> <td>8%</td> </tr> </table>			$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	62%	38%	$(\text{CH}_3)_3\text{COK}, (\text{CH}_3)_3\text{COH}$	92%	8%
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	62%	38%							
$(\text{CH}_3)_3\text{COK}, (\text{CH}_3)_3\text{COH}$	92%	8%							
溶剂的极性	<p>极性溶剂对 <math>\text{S}_{\text{N}}1</math> 和 <math>\text{E}1</math> 反应都有利, 产物的比例主要取决于卤代烷的烃基结构。溶剂极性小时有利于 <math>\text{E}2</math>。极性溶剂对 <math>\text{S}_{\text{N}}2</math> 和 <math>\text{E}2</math> 反应都不利, 但更不利于 <math>\text{E}2</math> 反应</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\left[ \begin{array}{c} \delta^- \\ \text{Nu} \cdots \text{C} \cdots \text{X} \\ \delta^- \end{array} \right]^\ddagger</math> <p><math>\text{S}_{\text{N}}2</math>过渡态</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\left[ \begin{array}{c} \delta^- \\ \text{B} \cdots \text{H} \\ \vdots \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad \vdots \\ \quad \text{X} \delta^- \end{array} \right]^\ddagger</math> <p><math>\text{E}2</math>过渡态</p> </div> </div> <p>由于 <math>\text{E}2</math> 过渡态比 <math>\text{S}_{\text{N}}2</math> 过渡态的电荷更分散, 溶剂的极性大, 对 <math>\text{S}_{\text{N}}2</math> 过渡态不利, 对 <math>\text{E}2</math> 过渡态更为不利</p>								
反应温度	<p>高温有利于 <math>\text{E}2</math> 反应, 低温有利于 <math>\text{S}_{\text{N}}2</math> 反应</p> <p>消除反应的活化能比取代反应的活化能高</p>								

## 七、碳正离子的结构、相对稳定性和重排

结构	共价键异裂产生碳正离子:	
	$\text{R} : \text{X} \longrightarrow \text{R}^+ + \text{X}^-$ <div style="text-align: center;">  <p><math>sp^2</math> 杂化</p> </div>	缺电子的碳原子是 $sp^2$ 杂化的, 三个 $sp^2$ 轨道分别和其他三个原子形成 $\sigma$ 键, 剩下一个空 $p$ 轨道, 垂直于 $\sigma$ 键骨架平面
相对稳定性	<p>烷基碳正离子的相对稳定性顺序:</p> $\text{R}_3\text{C}^+ > \text{R}_2\text{CH}^+ > \text{RCH}_2^+ > \text{CH}_3^+$	

续表

重排反应	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCHCH}_3 \\   \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{Br} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CHCH}_3 \end{array} \quad 93\%$	<p>2-甲基-3-氯丁烷水解得到93%的重排产物2-甲基-2-丁醇</p> <p>新戊基溴和乙醇反应,除了生成少量烯烃外,几乎全部得到重排产物</p>
重排反应机制	<p>2-甲基-3-氯丁烷水解:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCHCH}_3 \\   \\ \text{Cl} \end{array} \xrightleftharpoons{\text{慢}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}^+\text{CHCH}_3 \\ (1) \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{CHCH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ (2) \end{array}$ $\text{H}_2\text{O} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ + \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH}_2^+ \end{array}$ $\xrightarrow{-\text{H}^+} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>新戊基溴与 <math>\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}</math> 反应:</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2-\text{Br} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightleftharpoons{\text{慢}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{CH}_2^+ \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightleftharpoons{\text{快}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ + \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ + \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{快}} \begin{array}{c} \text{HOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\xrightarrow{-\text{H}^+} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<p>碳氯键异裂生成仲碳正离子(1); (1)的中心碳邻位上的氢带着电子重排(迁移)到缺电子的碳上,生成更稳定的叔碳正离子(2)</p> <p>亲核试剂 <math>\text{H}_2\text{O}</math> 与碳正离子(2)结合生成产物2-甲基-2-丁醇</p> <p>甲基迁移,从不稳定的伯碳正离子重排成比较稳定的叔碳正离子</p> <p>亲核试剂 <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}</math> 与碳正离子结合生成产物</p> <p>发生重排的动力是:从不稳定的碳正离子生成较稳定的碳正离子</p>

(赵红)