

有机化学习题课

卤代烃

少年班 2302 张杰铭

2025.4.11

本讲内容

- 卤代烃的命名
- 卤代烃的结构分析
- 卤代烃的亲核取代反应
- 卤代烃的 β 消除反应
- 亲核取代反应与 β 消除反应的竞争

卤代烃的 IUPAC 命名法中。需要特别注意的有以下两点：

卤代烃的命名

卤代烃的 IUPAC 命名法中。需要特别注意的有以下两点：

- 对主碳链标号时，让优先官能团的编号最小。

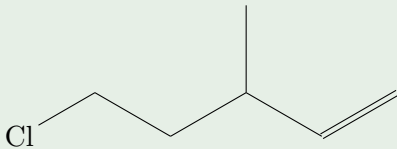
卤代烃的 IUPAC 命名法中。需要特别注意的有以下两点：

- 对主碳链标号时，让优先官能团的编号最小。
 - 一些官能团的优先顺序：羧基 > 醇 > 醚 > 烯 > 炔 > 卤素

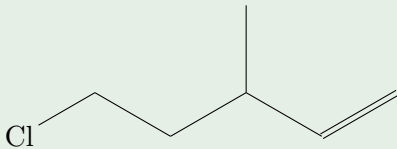
卤代烃的 IUPAC 命名法中。需要特别注意的有以下两点：

- 对主碳链标号时，让优先官能团的编号最小。
 - 一些官能团的优先顺序：羧基 > 醇 > 醚 > 烯 > 炔 > 卤素
- 卤素的前缀： *fluoro-*, *chloro-*, *bromo-*, *iodo-*。

例

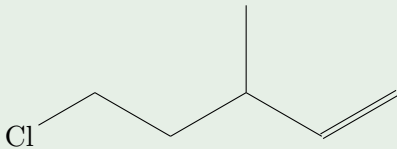


例



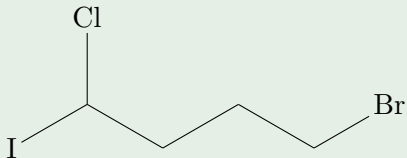
5-chloro-3-methyl-1-pentene

例

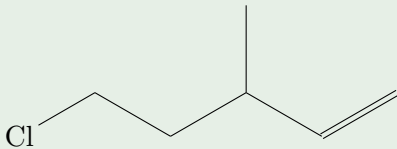


5-chloro-3-methyl-1-pentene

例

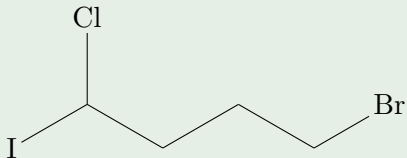


例



5-chloro-3-methyl-1-pentene

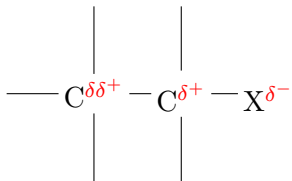
例



1-bromo-4-chloro-4-iodobutane

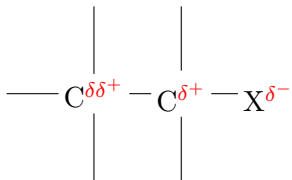
卤代烃的结构分析

称与卤素原子 X 直接相连的碳为 α -C，与 α -C 直接相连的碳为 β -C，示意如下：



卤代烃的结构分析

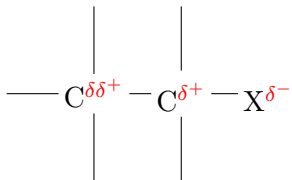
称与卤素原子 X 直接相连的碳为 α -C，与 α -C 直接相连的碳为 β -C，示意如下：



于是，我们可以得到：

卤代烃的结构分析

称与卤素原子 X 直接相连的碳为 α -C, 与 α -C 直接相连的碳为 β -C, 示意如下:

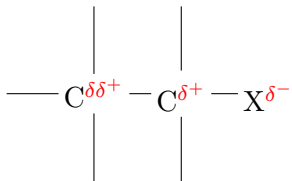


于是, 我们可以得到:

- α -C 易被其他亲核试剂攻击, 从而 X^- 被取代。
(亲核取代, *Nucleophilic Substitution*)

卤代烃的结构分析

称与卤素原子 X 直接相连的碳为 α -C, 与 α -C 直接相连的碳为 β -C, 示意如下:

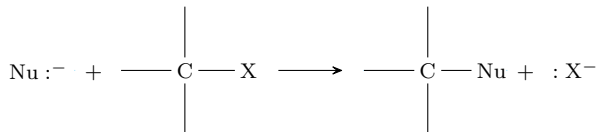


于是, 我们可以得到:

- α -C 易被其他亲核试剂攻击, 从而 X^- 被取代。
(亲核取代, *Nucleophilic Substitution*)
- X^- 与 β -C 上的 H^+ 易失去, 从而 α -C 与 β -C 之间形成双键。
(β 消除, *β - Elimination*)

亲核取代反应的通式

亲核取代反应的通式如下：

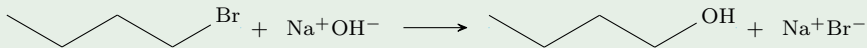


其中， Nu:^- 是亲核试剂， X 是离去基团 (*leaving group*)。它们两个与参与反应的卤代烃（有时也称为底物）的性质共同影响着反应的进行。

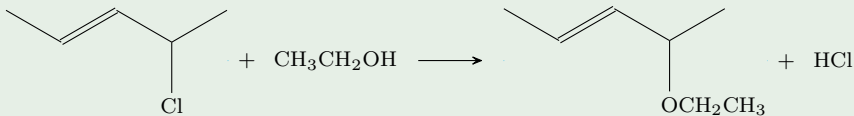
例



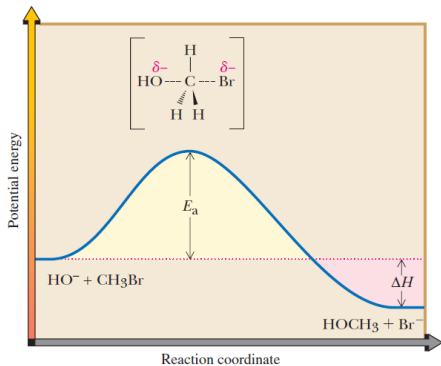
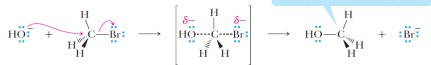
例



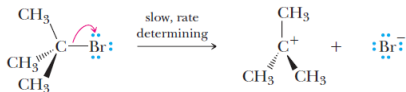
例



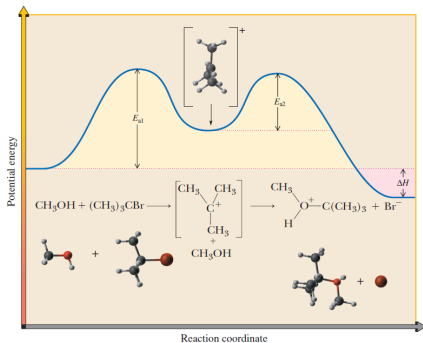
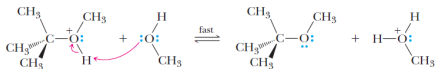
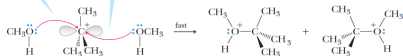
S_N2 反应



S_N1 反应



the locations of the two lobes of the empty p orbital of the carbocation allow the nucleophile to attack from either face



S_N2 反应与 S_N1 反应的对比

反应类型	S_N2 反应	S_N1 反应
反应步骤	一步：断键成键同时	两步：先断键后成键
决速步骤	/	第一步（断键）
反应速率	$k[\text{底物}][\text{亲核试剂}]$	$k[\text{底物}]$
立体构型	构型反转	外消旋化

判断 S_N2 与 S_N1 反应的方法

一、空间位阻

空间位阻是判断 S_N2 与 S_N1 反应时最重要的因素之一。由于 S_N2 反应中 C-X 键的断裂与 C-Nu 键的形成同时进行，亲核试剂需要从背后进攻 α -C。于是，**当 α -C 是叔碳时**，没有足够的空间使亲核试剂接触 α -C，从而 S_N2 反应不能发生。

判断 S_N2 与 S_N1 反应的方法

一、空间位阻

空间位阻是判断 S_N2 与 S_N1 反应时最重要的因素之一。由于 S_N2 反应中 C-X 键的断裂与 C-Nu 键的形成同时进行，亲核试剂需要从背后进攻 α -C。于是，**当 α -C 是叔碳时**，没有足够的空间使亲核试剂接触 α -C，从而 S_N2 反应不能发生。

二、电子效应

在 S_N1 反应中，**反应中间体（碳正离子）的稳定性越强，第一步反应（即决速步骤）的活化能就越低，于是反应就更容易进行。**于是，**当 α -C 是仲碳或叔碳时**，由于 α -C 所连基团较多，且这些基团都具有给电子的效应，它们可以使碳正离子相对稳定，从而 S_N1 反应可以发生；**当 α -C 是伯碳或卤素直接与甲基相连时**，碳正离子很少或不能得到其他基团所给电子，于是稳定性差，从而 S_N1 反应难以发生。

判断 S_N2 与 S_N1 反应的方法

三、亲核试剂强弱

S_N2 反应的反应速率受到底物与亲核试剂的共同影响，而 S_N1 反应的反应速率只与底物有关。因此当亲核试剂较强时， S_N2 更容易发生；当亲核试剂较弱时， S_N1 有可能发生。

判断 S_N2 与 S_N1 反应的方法

三、亲核试剂强弱

S_N2 反应的反应速率受到底物与亲核试剂的共同影响，而 S_N1 反应的反应速率只与底物有关。因此当亲核试剂较强时， S_N2 更容易发生；当亲核试剂较弱时， S_N1 有可能发生。

四、溶剂的质子性

在 S_N1 反应中，反应中间体（碳正离子）和离去基团（卤素阴离子）越稳定，反应就越容易进行。而在质子性溶剂中，质子溶剂通过其部分带负电的氧原子与阳离子之间的静电相互作用，以及其部分带正电的氢原子与阴离子之间的静电相互作用，来稳定离子化合物的阴离子和阳离子组分。从而质子性溶剂有利于 S_N1 反应的发生。在 S_N2 反应中，亲核试剂的活性对于反应非常重要。非质子溶剂与阴离子的相互作用较弱，阴离子在溶液中保持较高的反应活性，从而使亲核试剂更容易攻击底物。于是，非质子性溶剂有利于 S_N2 反应的发生。

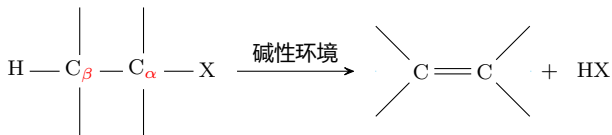
小结

下表总结了 S_N2 反应与 S_N1 反应的发生条件。据此可以判断一个亲核取代反应是 S_N2 反应还是 S_N1 反应。

反应类型	S_N2 反应	S_N1 反应
甲基	发生	不发生 (中间体不稳定)
伯碳	发生	不发生 (中间体不稳定)
仲碳	强亲核试剂、非质子性溶剂	弱亲核试剂、质子性溶剂
叔碳	不发生 (空间位阻)	发生

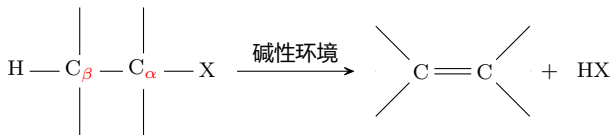
β 消除反应的通式

β 消除反应的通式如下:



β 消除反应的通式

β 消除反应的通式如下:



然而, 如果 $\alpha - \text{C}$ 是仲碳或叔碳, 那么 $\beta - \text{C}$ 就会有多个。此时哪个 $\beta - \text{C}$ 上的 H^+ 会更容易失去呢?

β 消除反应中的扎伊采夫规则

当 $\beta - \text{C}$ 有多个时，反应会生成多种产物，其中最稳定的就是反应的主产物。产物的稳定性与碳碳双键上的取代基有关。碳与取代基之间的 σ 键与碳碳之间的 π 键可以形成 $\sigma - \pi$ 超共轭效应，从而使产物更加稳定。那么，碳碳双键上取代基较多的产物就较为稳定，于是会成为主产物。

β 消除反应中的扎伊采夫规则

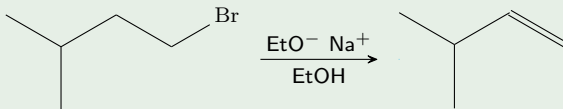
当 $\beta - C$ 有多个时，反应会生成多种产物，其中最稳定的就是反应的主产物。产物的稳定性与碳碳双键上的取代基有关。碳与取代基之间的 σ 键与碳碳之间的 π 键可以形成 $\sigma - \pi$ 超共轭效应，从而使产物更加稳定。那么，碳碳双键上取代基较多的产物就较为稳定，于是会成为主产物。

于是我们得到了这样的结论：

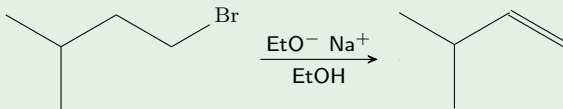
扎伊采夫规则 (Zaitsev's rule)

β 消除反应的主要产物是最稳定的烯烃；也就是说，主要产物是碳碳双键上取代基数量最多的烯烃。

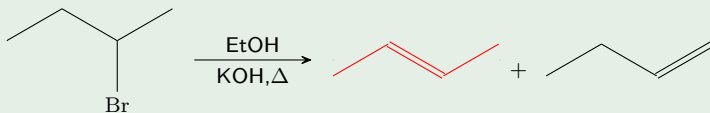
例



例



例



E1 反应与 E2 反应

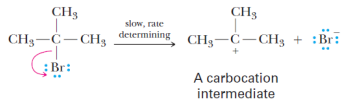


图: E1 反应第一步

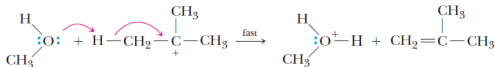


图: E1 反应第二步

the E2 mechanism
is concerted

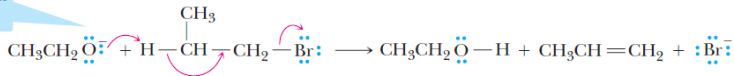


图: E2 反应

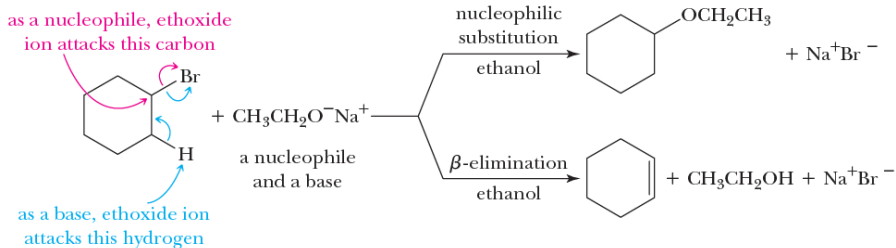
E1 反应与 E2 反应的对比

反应类型	E1 反应	E2 反应
反应步骤	两步：先失去 H^+ 后失去 X^-	一步：同时失去
决速步骤	第一步（失去 H^+ ）	/
反应速率	$k[\text{底物}]$	$k[\text{底物}][\text{碱}]$

亲核取代反应与 β 消除反应的竞争

因为所有的亲核试剂也都是碱，所以亲核取代反应和碱促进的 β 消除反应是相互竞争的反应。

两种反应之间的竞争常受卤代烃的结构、试剂的亲核性强弱、试剂的碱性强弱、试剂的体积大小及反应的温度等多种因素共同影响和控制。



亲核取代反应与 β 消除反应间竞争的影响因素

一、卤代烃的结构

在前面的讨论中，我们知道 α -C 所连碳原子的数量决定着亲核取代反应的类型。事实上，它与 β 消除反应也密切相关。

亲核取代反应与 β 消除反应间竞争的影响因素

一、卤代烃的结构

在前面的讨论中，我们知道 α -C 所连碳原子的数量决定着亲核取代反应的类型。事实上，它与 β 消除反应也密切相关。

- 在 E1 反应中，与在 S_N1 反应中类似地，反应中间体中的碳正离子需要周围的基团给电子以维持自身稳定。于是，当 α -C 是伯碳时，碳正离子稳定性差，E1 反应难以进行。

亲核取代反应与 β 消除反应间竞争的影响因素

一、卤代烃的结构

在前面的讨论中，我们知道 α -C 所连碳原子的数量决定着亲核取代反应的类型。事实上，它与 β 消除反应也密切相关。

- 在 E1 反应中，与在 S_N1 反应中类似地，反应中间体中的碳正离子需要周围的基团给电子以维持自身稳定。于是，当 α -C 是伯碳时，碳正离子稳定性差，E1 反应难以进行。
- β 消除反应中， β -C 上的氢离子需要失去。当 α -C 上所连的基团越多， β -C 上的氢离子数量就越多， β 消除反应就更容易进行。

亲核取代反应与 β 消除反应间竞争的影响因素

二、试剂的亲核性强弱与碱性强弱

我们知道，在 S_N2 反应中，试剂的亲核性强弱对于反应速率影响较大；而 β 消除反应主要由碱性所影响。

亲核取代反应与 β 消除反应间竞争的影响因素

二、试剂的亲核性强弱与碱性强弱

我们知道，在 S_N2 反应中，试剂的亲核性强弱对于反应速率影响较大；而 β 消除反应主要由碱性所影响。

- 当试剂的亲核性较强时， S_N2 反应与 E2 反应更有可能发生。在试剂的碱性强时，多发生 E2 反应；在试剂的碱性弱时，一般只能发生 S_N2 反应。

亲核取代反应与 β 消除反应间竞争的影响因素

二、试剂的亲核性强弱与碱性强弱

我们知道，在 S_N2 反应中，试剂的亲核性强弱对于反应速率影响较大；而 β 消除反应主要由碱性所影响。

- 当试剂的亲核性较强时， S_N2 反应与 E2 反应更有可能发生。在试剂的碱性强时，多发生 E2 反应；在试剂的碱性弱时，一般只能发生 S_N2 反应。
- 当试剂的亲核性较弱时，一般发生 S_N1 反应与 E1 反应。它们二者的竞争主要受反应温度的影响，我们后面会讨论它。

亲核取代反应与 β 消除反应间竞争的影响因素

三、试剂的体积大小

在 S_N2 反应中，亲核试剂需要从背后进攻 α -C，于是空间位阻容易成为阻碍 S_N2 反应发生的因素。当亲核试剂碱性较强且体积较大时，有时 S_N2 反应可能受到阻碍，从而发生 E2 反应。

亲核取代反应与 β 消除反应间竞争的影响因素

三、试剂的体积大小

在 S_N2 反应中，亲核试剂需要从背后进攻 α -C，于是空间位阻容易成为阻碍 S_N2 反应发生的因素。当亲核试剂碱性较强且体积较大时，有时 S_N2 反应可能受到阻碍，从而发生 E2 反应。

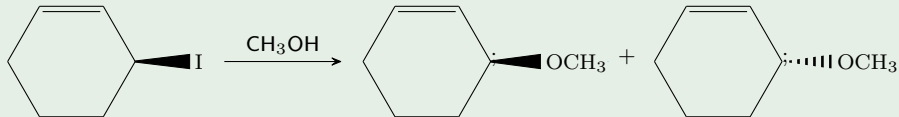
四、反应的温度

亲核取代反应中仅涉及 C-X 键的断裂，所需能量相对较低；而 β 消除反应中涉及 C_α -X 键和 C_β -H 键的断裂，所需能量相对较高。因此，反应温度较低时，取代反应容易发生；反应温度较高时，更有利于消除反应的进行。即：低温取代，高温消除。

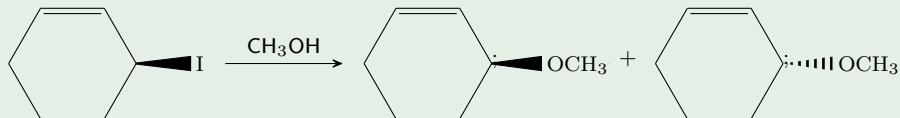
小结

底物	反应类型	发生条件
甲基	S_N2 S_N1 E	唯一发生的反应 不发生 (中间体不稳定) 不发生 (无 β -C)
伯碳	S_N2 $E2$ $S_N1/E1$	碱性强/碱性弱且亲核性强 碱性强且体积大 不发生 (中间体不稳定)
仲碳	S_N2 $E2$ $S_N1/E1$	碱性弱且亲核性强 碱性强且亲核性强 亲核性弱, 质子性溶剂
叔碳	S_N2 $E2$ $S_N1/E1$	不发生 (空间位阻) 碱性强 碱性/亲核性弱

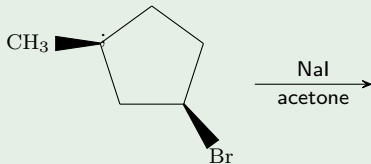
例



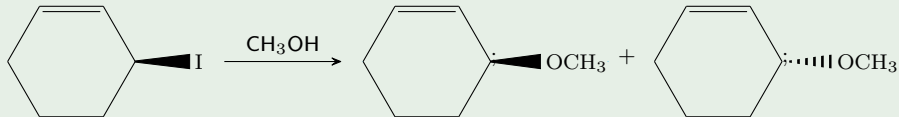
例



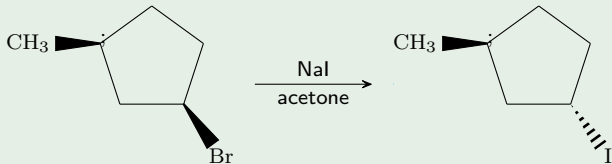
例



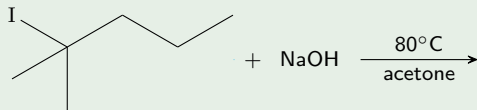
例



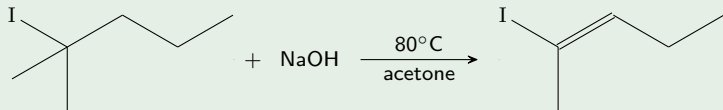
例



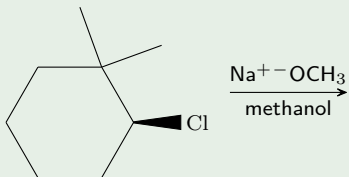
例



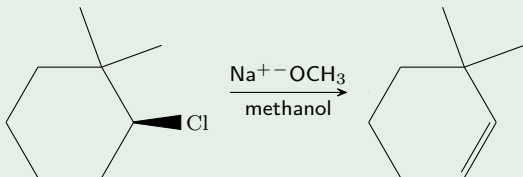
例



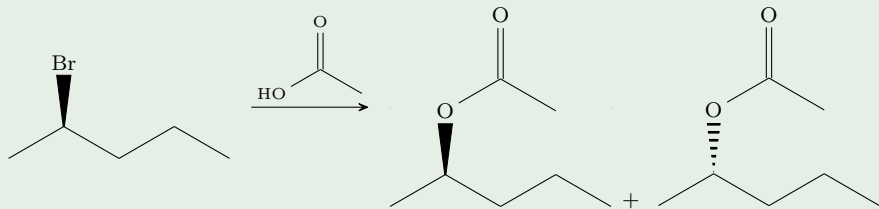
例



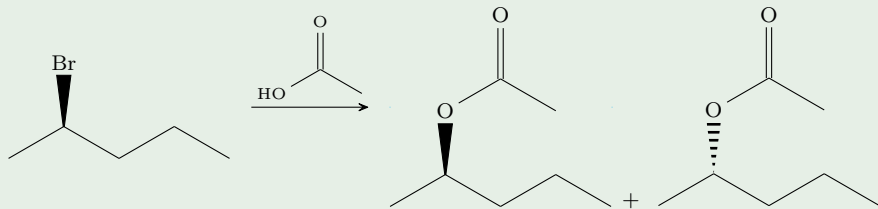
例



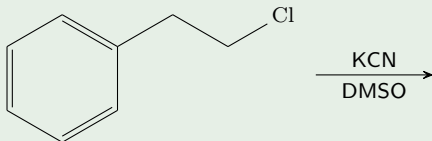
例



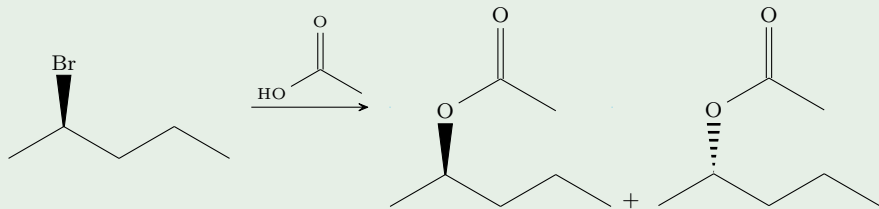
例



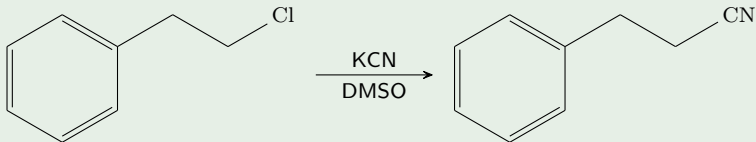
例



例



例



- 卤代烃的命名
- 卤代烃的结构分析
- 卤代烃的亲核取代反应
- 卤代烃的 β 消除反应
- 亲核取代反应与 β 消除反应的竞争