



第六章

卤代烃

烃中氢原子被卤原子取代后生成的产物，称为卤代烃。卤原子是其官能团，通常是氯、溴、碘，氟的性质极活泼，用常规方法不能制得，故不在本章重点讨论之列。卤代烃的性质较为活泼，可转化成多种有机化合物，在工业、农业和医药方面都有广泛的用途。



目录

- 6.1 卤烃的分类及命名
- 6.2 卤烃的制法
- 6.3 卤烃的物理性质
- 6.4 卤烃的化学性质
- 6.5 亲核取代反应机理和消除反应机理
- 6.6 重要的卤烃
- 6.7 小结

6.1 卤烃的分类及命名

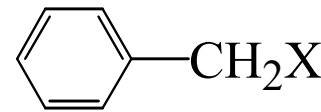
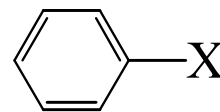
按烃基的
结构分类



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



三卤代烃



二卤代烃



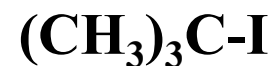
按卤素连
接的碳原
子分类



一级卤代烷



二级卤代烷



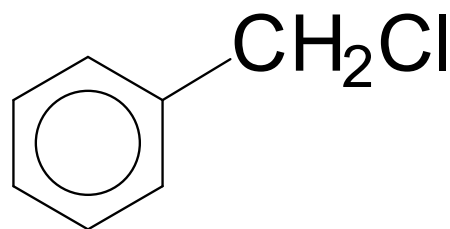
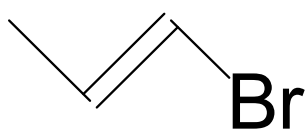
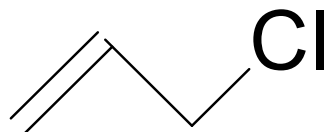
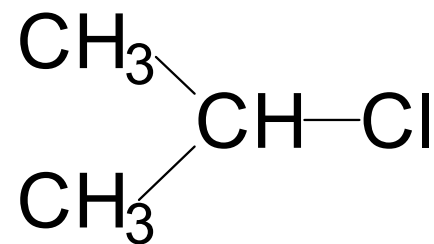
三级卤代烷

6.1 卤烃的分类及命名

6.1.2 命名

1. 简单卤烃的命名，用习惯命名法。

- 结构简单的卤烃，可以根据与卤原子所连烃基的名称来命名，叫做“烃基卤”。如：



异丙基氯

烯丙基氯

丙烯基溴

苄氯 苯甲基氯

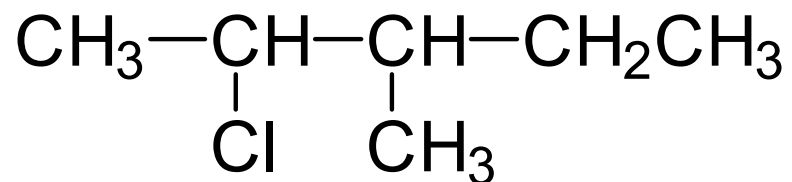


6.1 卤烃的分类及命名

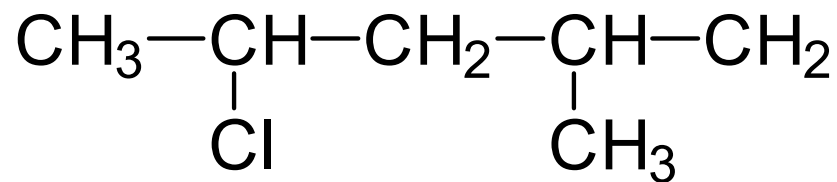
■ 2. 系统命名法

- 较复杂的卤烃命名采用系统命名法。其命名原则与相应的烃命名类似，只是将卤原子视为取代基。如：
 - 卤代烷烃的命名与烷烃的命名规则相同。
 - 卤代烯烃的命名与烯烃的命名规则相同。
 - 卤代炔烃的命名与炔烃的命名规则相同。
 - 卤代芳烃的命名与芳烃的命名规则相同。

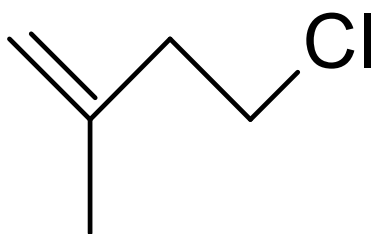
卤烃的命名练习



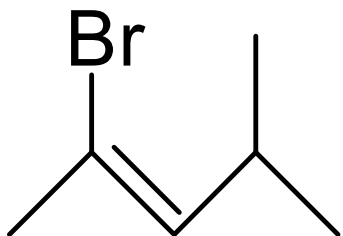
3-甲基-2-氯戊烷



2-甲基-4-氯戊烷

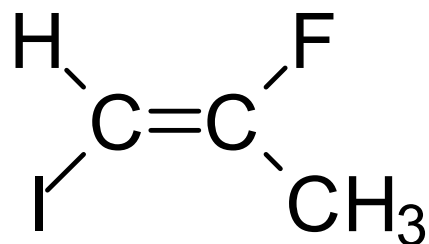


2-甲基-4-氯-1-丁烯

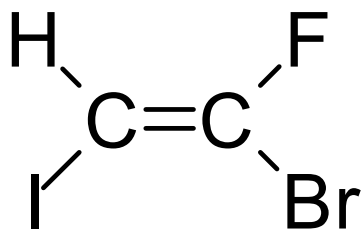


4-甲基-2-溴-2-戊烯

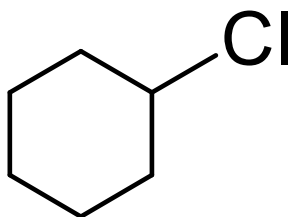
命名练习



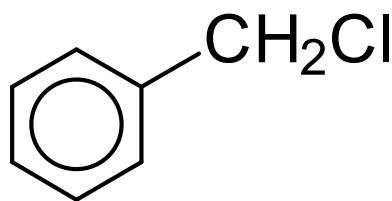
(E) - 2-氟-1-碘丙烯



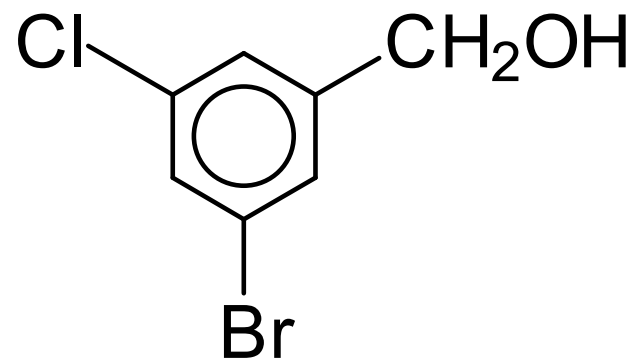
(Z) - 1-氟-1-溴-2-碘乙烯



1-氯环己烷

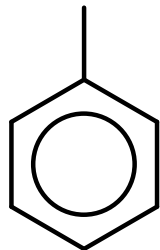


苯-氯甲烷

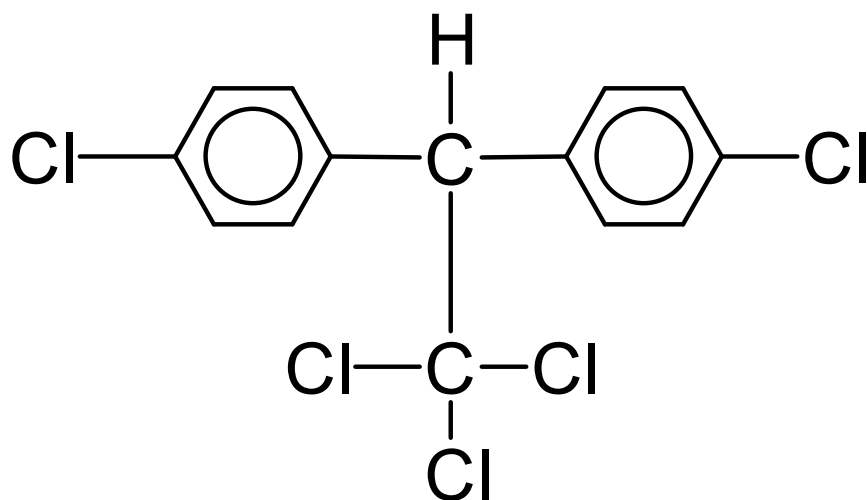


3-氯-5-溴苯甲醇

命名练习



3-苯基-1-氯丁烷



DDT

2,2-二对氯苯基-1,1,1-三氯乙烷



P.H.米勒(瑞士化学家)

**米勒1939年发现并合成了高效有机杀虫剂DDT，
于1948年获得诺贝尔生理与医学奖。**

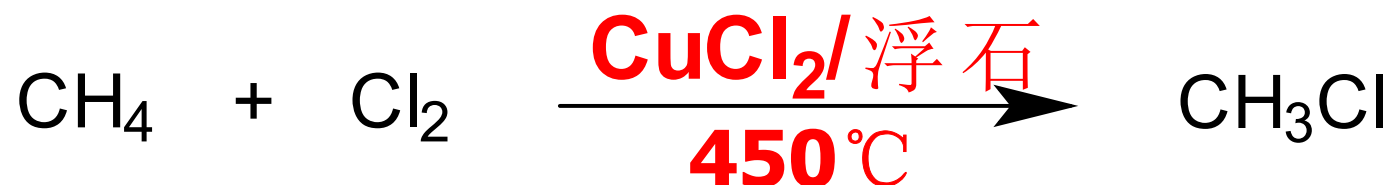


DDT的发明标志着化学有机合成农药时代的到来，它曾为防治农林病虫害和虫媒传染病作出了重要贡献。

但**60**年代以来，人们逐渐发现它造成了严重的环境污染，许多国家已禁止使用。

6.2 卤烃的制法

■ 6.2.1 烷烃卤代

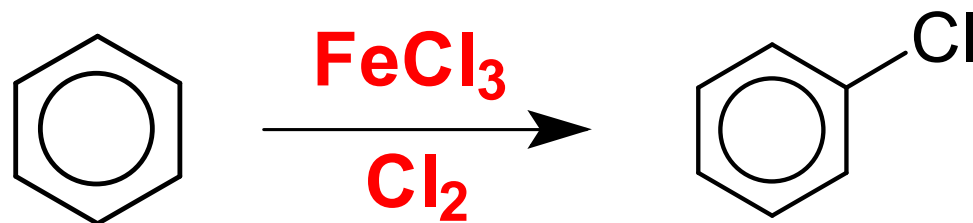


- 此反应不能在光照条件下进行（易发生多取代），即使如此，也需控制反应用量**甲烷:氯气≈9:1**，方能得到以一氯甲烷为主的产物。

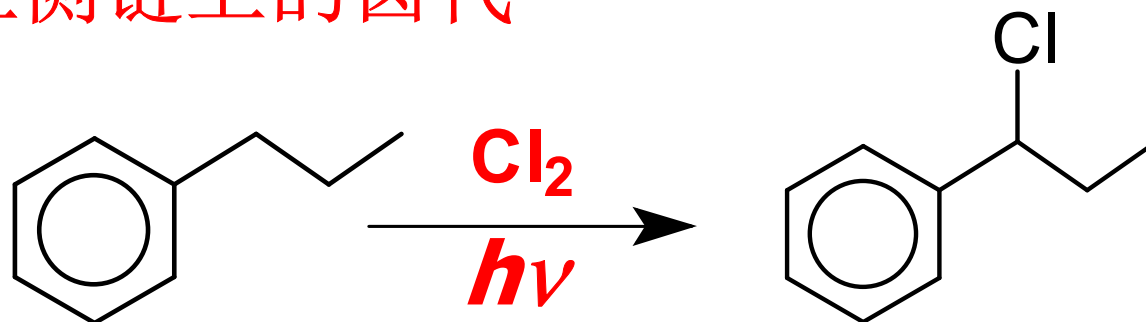
6.2 卤烃的制法

■ 6.2.2 芳烃卤代

- ① 芳环上的卤代 在路易斯酸的催化下，发生芳环上的卤代反应。



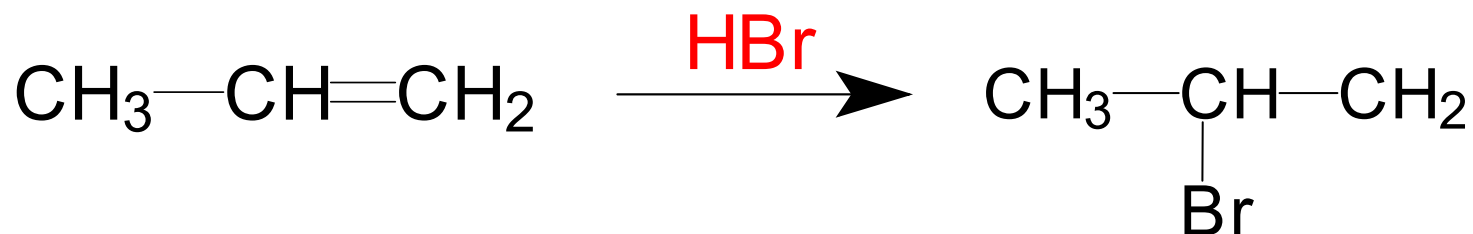
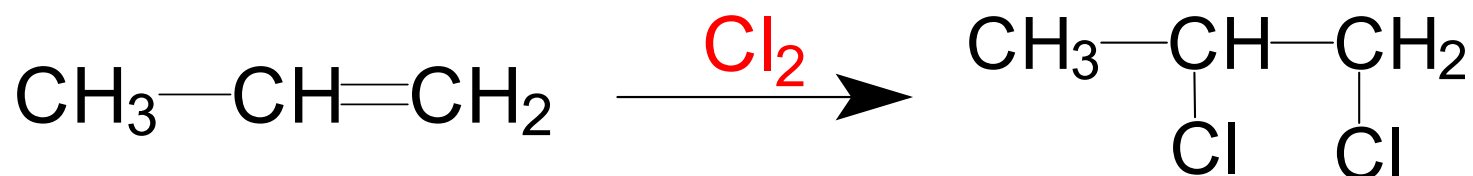
- ② 芳烃侧链上的卤代



6.2 卤烃的制法

6.2.3 亲电加成反应

- 利用不饱和烃与 X_2 或 HX 的加成也可制取卤烃。



- 用炔烃，控制加成条件，可得到卤代烯烃。

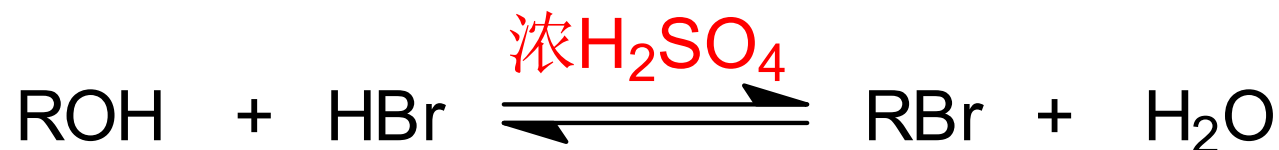
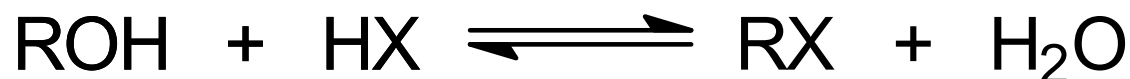


6.2 卤烃的制法

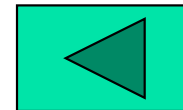
■ 6.2.4 以醇为原料制卤烃

- 醇中的一OH可被卤原子取代，生成卤烃。常用的卤代试剂有：**HX**、**PX₃**、**PX₅**、**SOCl₂**等。

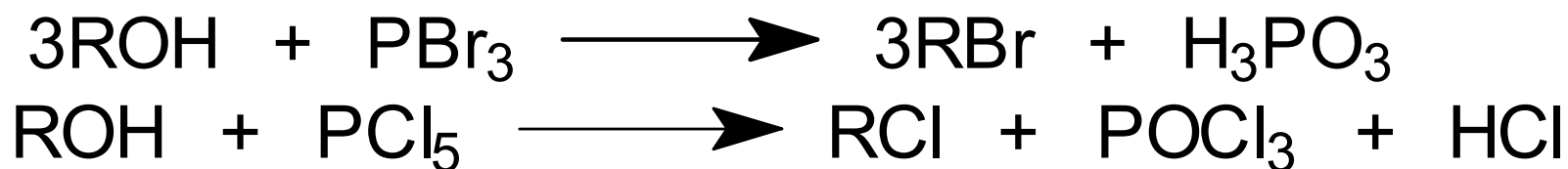
■ 6.2.4.1 ROH与HX的反应 **X=Cl、Br、I**



6.2 卤烃的制法



■ 6.2.4.2 ROH与PX₃、PX₅的反应



此方法适于制低沸点卤烃，产物偏磷酸、三氯氧磷的沸点较高。可将生成的卤烃蒸出来。

■ 6.2.4.3 ROH与SOCl₂的反应

SOCl₂: 氯化亚砷或亚硫酰氯

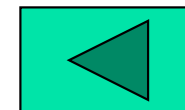


此法适于制高沸点卤烃。亚硫酰氯沸点**79°C**。

6.3 卤烃的物理性质

- **1. 状态** 氯甲烷、溴甲烷、氯乙烷及氟烷为气态，其它卤烃为液体，含碳数更多的是固体。
- **2. 熔沸点** 卤代烃的分子量和分子极性比相应烷烃高，因此其沸点也相应增高。同碳数的卤烃中。碘代烃的沸点最高，**RBr**、**RCI**、**RF**依次降低，且直链卤烃的沸点高于同碳数的带支链的卤烃。
- **3. 相对密度** 一般情况下，氟烷、一氯烷的 $d < 1$ ，其它卤烃的 $d > 1$ 。

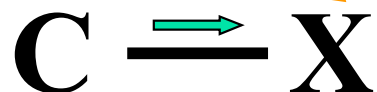
6.3 卤烃的物理性质



- **4. 溶解度** 虽然卤代烃分子具有极性，但所有的卤烃都难溶于水，主要是因为它们与水不能形成氢键。卤代烷易溶于醇、醚、烃等有机溶剂，其本身亦是良好的有机溶剂。如氯仿、四氯化碳等。
- **5. 特点** 很多卤烷有麻醉性，如氯仿、氯乙烷等，运动场，快速止血止痛的药剂就是氯乙烷，将其液化后封装，使用时呈雾状喷出、气化，冷却止血，麻醉止痛。卤烃不易燃烧，并具有灭火性，一般卤烃的蒸气有毒，尤其是含偶数碳的氟烷有剧毒。

卤代烷的结构

a. 碳卤键的特点



极性共价键，
成键电子对
偏向X.

b. 键长

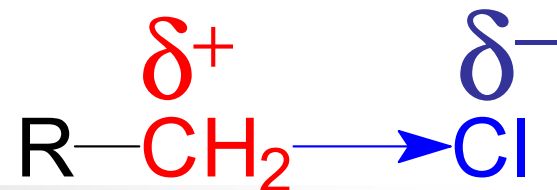
C—H	C—F	C—C	C—Cl	C—Br	C—I	
110	139	154	176	194	214	(pm)



6.4 卤烃的化学性质

- 卤代烃最典型、最具代表性的反应有两类：
亲核取代反应和消除反应，另外，卤代烷
还可与活泼金属反应生成金属有机化合物。
- 6.4.1 亲核取代反应
- 6.4.2 消除反应
- 6.4.3 与活泼金属的反应

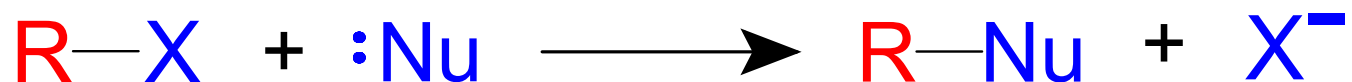
6.4.1 亲核取代反应



- 在卤代烃分子中，由于**Cl**的电负性大于**C**，则**C-Cl**键中的共用电子对就偏向于**Cl**原子一端，使**Cl**带有部分负电荷(**Cl^{δ-}**)，碳原子带部分正电荷(**C^{δ+}**)。这样**C**原子就成为亲电反应中心，当与**-OH**、**-NH₂**等一些亲核试剂（带负电或富电子物种）时，亲核试剂就会进攻**C^{δ+}**，**Cl**则带一个单位负电荷离去。
- **亲核试剂** 带负电荷或未共用电子对的具有亲核性的试剂。
- **亲核取代反应** 由亲核试剂进攻带部分正电荷的**C^{δ+}**原子而引起的取代反应。

6.4.1 亲核取代反应

- 亲核取代反应可用下面反应式表示

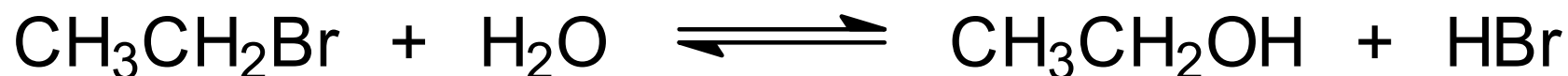


- 亲核试剂 (Nucleophile) 通常用 $:\text{Nu}$ 表示。
- 取代反应 (Substitution) 通常用 S 表示。
- 亲核取代反应 就用 S_{N} 表示。
- 卤烃常见的亲核取代反应有：
 - 1. 水解 2. 醇解 3. 氰解 4. 氨解
 - 5. 与硝酸银的反应 6. 与炔化钠的反应

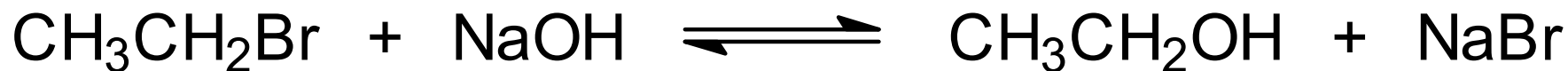


1. 卤烃的水解

- 卤代烷与水作用，水解为醇，反应是**可逆反应**。如：



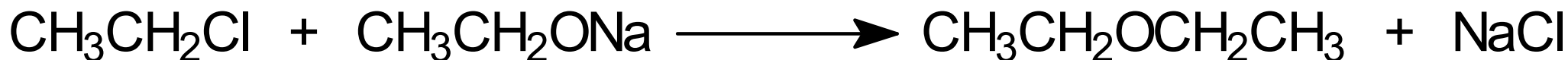
在一般情况下，此反应很慢。为增大反应速率，提高醇的产率，常加入强碱（氢氧化钠），使生成的**HX**与强碱反应，可加速反应并提高了醇的产率。



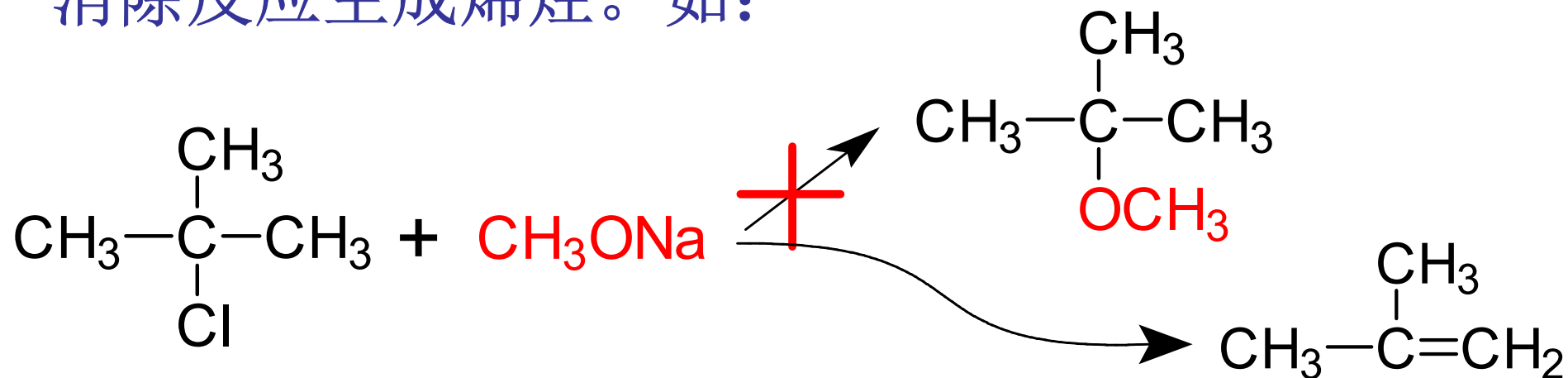
- 此反应工业用途不大，因卤烷在工业上是由醇制取，但可用于有机合成中官能团的转化。用于复杂分子中引入羟基（先卤代，再水解）。

2. 卤烃的醇解

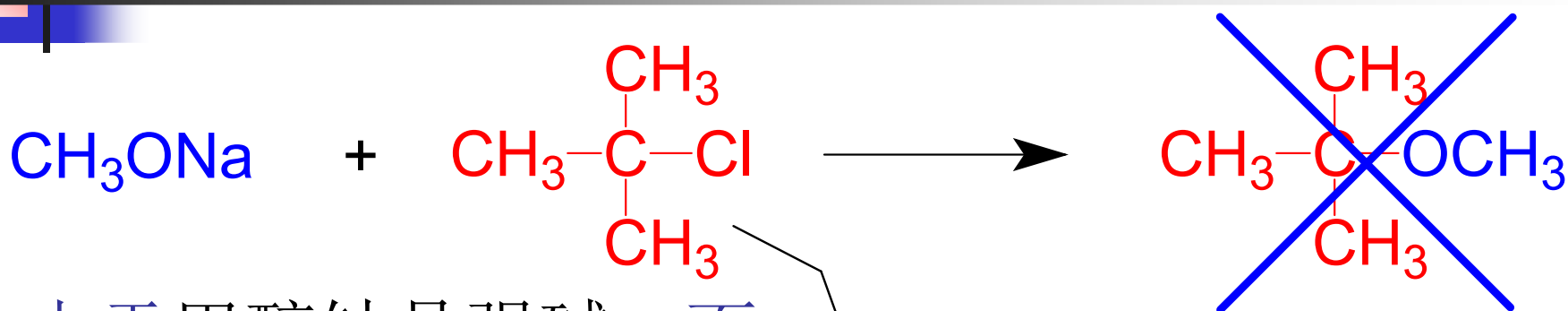
- 卤烃的醇解实际上是卤烃与醇钠的反应，生成醚。



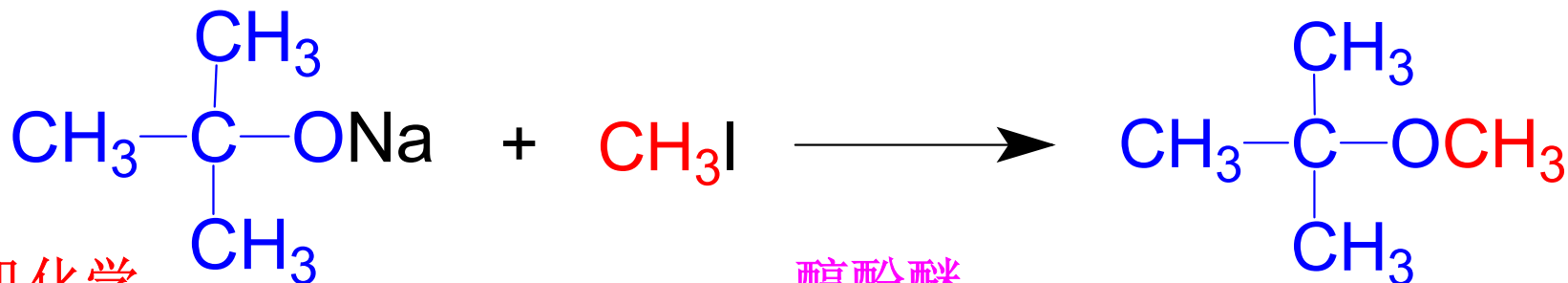
- 此反应是制备混合醚的经典合成方法，称为威廉森（Williamson）合成法。此法不能用叔卤烃与醇钠反应，因为叔卤烃在强碱（醇钠）的作用下易发生消除反应生成烯烃。如：



制备甲基叔丁基醚

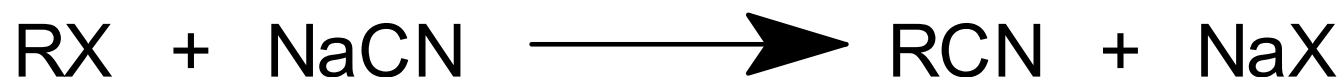


- 由于甲醇钠是强碱，而叔卤烃在强碱的作用下，易发生消除反应生成烯烃，而不是醚。
- 叔丁基氯在强碱的作用下，几乎100%的是消除产物，而极少生成取代产物——甲基叔丁基醚。所以制备甲基叔丁基醚应采用如下方法：

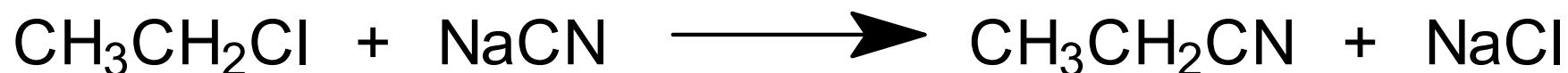


3. 卤烃的氰解

- 卤代烷与氰化钠或氰化钾的醇溶液中反应，生成腈。



- 此反应是非常有用的一个反应，可以增加分子中碳链的长度，每次可以增加一个碳原子，是增长碳链的反应之一。如：
- 氯乙烷与氰化钠在乙醇溶液中加热反应生成丙腈。



3. 卤烃的氰解

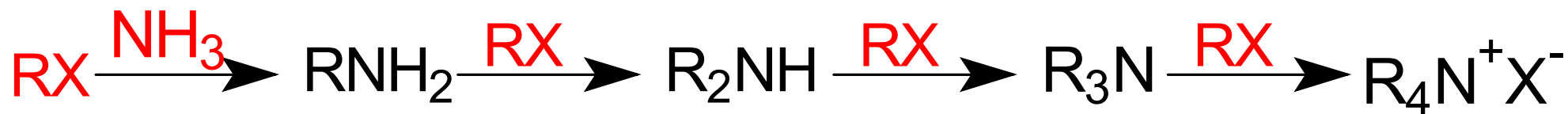
- 若分子中有多个卤原子，则可全部被取代。如：



- 在卤烃中，伯卤烃、苄基卤代烃、烯丙基卤代烃制腈的产率很高，而仲卤烃和叔卤烃在碱（氰化钠、氰化钾）的作用下易发生消除反应，生成烯烃，此反应一般不用仲、叔卤烃反应。
- 产物腈还可转化为胺、酰胺和羧酸，在合成纤维工业中有重要的用途。

4. 卤烃的氨解

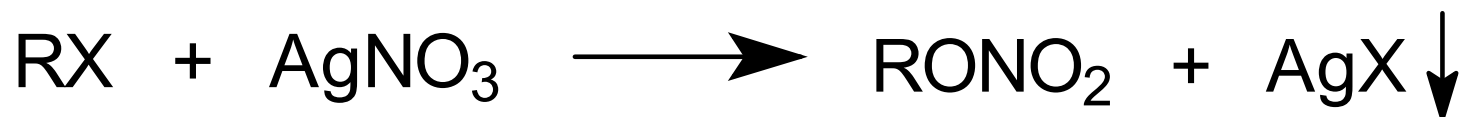
- 此反应既可用氨反应，也可用氨的衍生物反应，来制取伯、仲、叔胺。
- 卤代烷与氨的乙醇溶液或液氨反应，得到伯、仲、叔胺的混合物。若卤代烷足量，最后生成季铵盐。



- 控制反应物RX和NH₃的用量，可得到不同的产物。生成的产物胺是一类重要的有机化合物，它是合成的许多偶氮类染料的中间体。

5. 卤烃与AgNO₃的反应

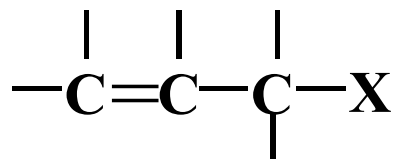
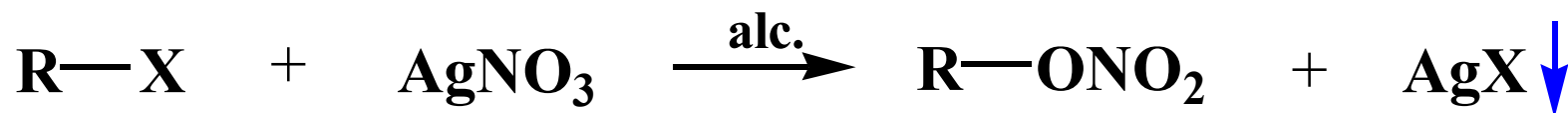
- 卤代烃与硝酸银的醇溶液发生亲核取代反应，生成硝酸酯和卤化银沉淀。可用于卤烃的定性鉴别。



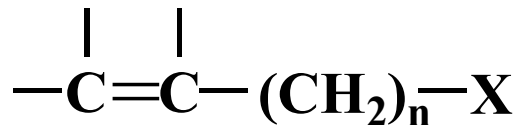
- 反应产物中有AgX↓产生，据沉淀出现的时间及颜色可确定分子中是何种卤原子。

不同卤原子的反应活性：**RI > RBr > RCl**

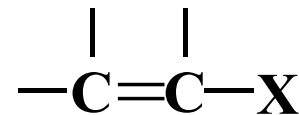
实验事实:



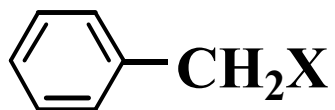
烯丙型卤



孤立型



乙烯型卤



苄基型卤

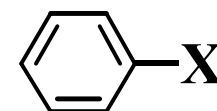
室温下, 立即作用

生成 ↓

△ 后生成

△ 后生成 ↓

2°RX 比 1°RX 快



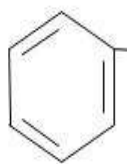
卤苯型

△ 也不反应

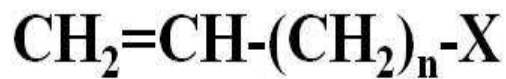




烯丙式


$$\text{CH}_2\text{-X}$$
 \triangleright

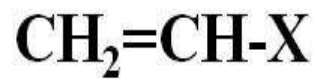
孤立式



(n≥2)

 \triangleright

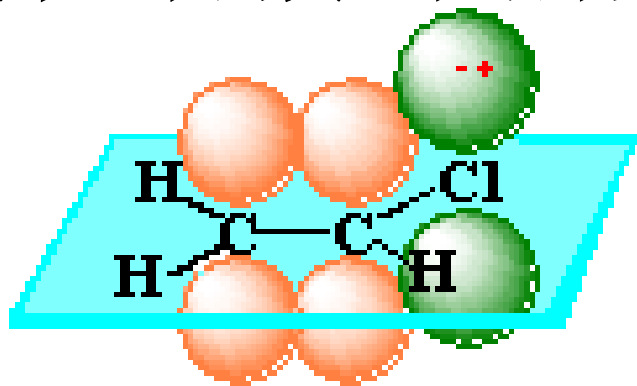
乙烯式

~~X~~

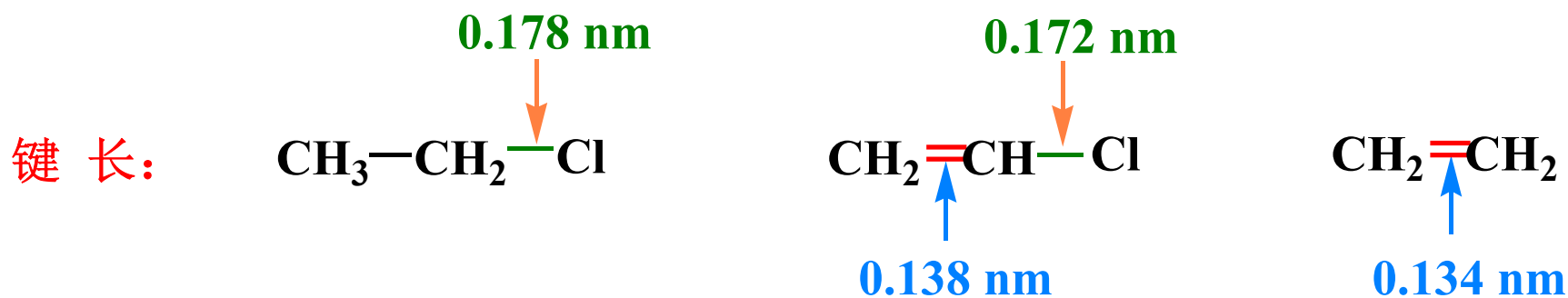
由此可见，在卤代烯烃中卤原子与双键的相对位置不同，其反应活性差异颇大。

卤乙烯型卤代烃

卤乙烯型中的典型化合物就是氯乙烯，其结构特点：



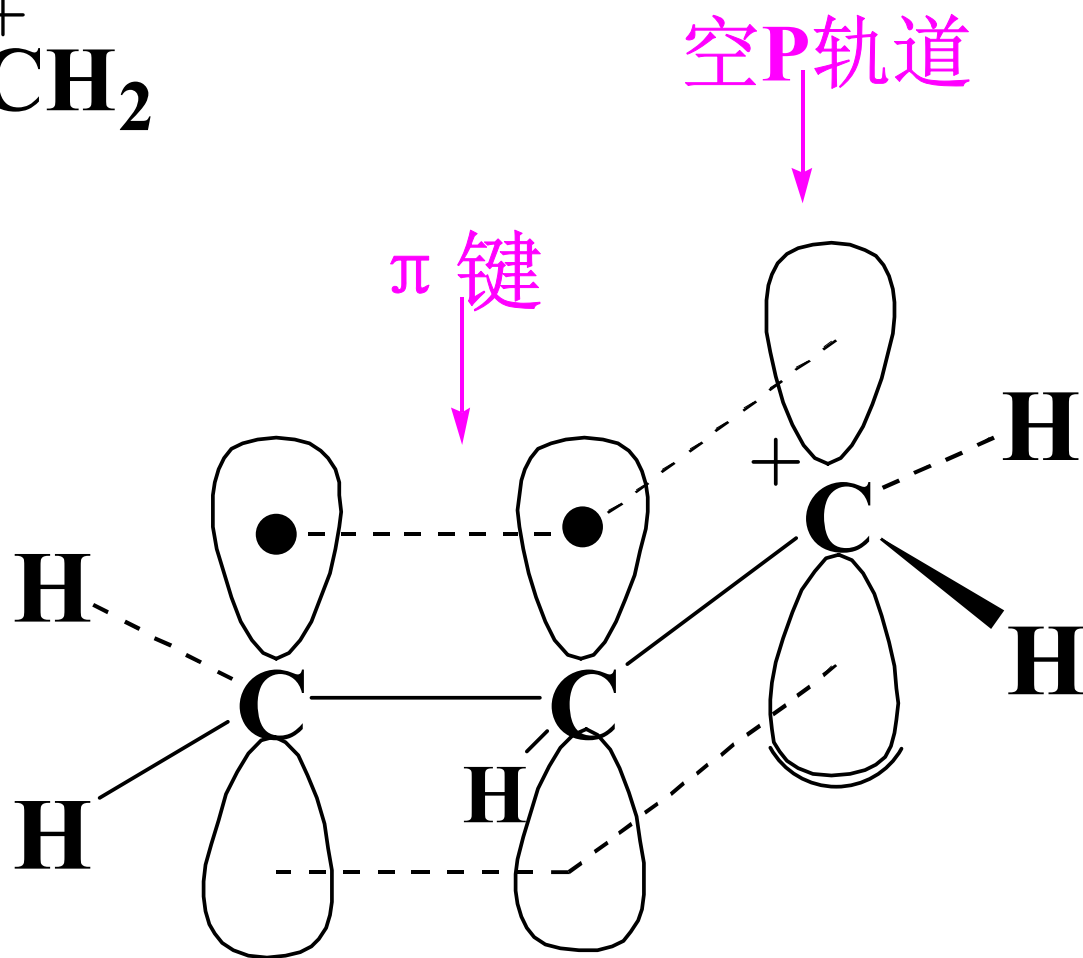
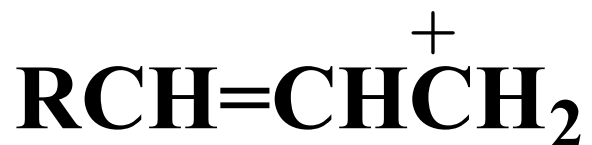
氯原子 p, π -共轭效应使键长发生了部分平均化。



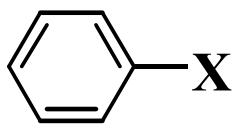
由此证明：氯乙烯分子中的C—Cl键结合的比较牢固，因而Cl原子不活泼，表现在：不易与亲核试剂NaOH、RONa、NaCN、NH₃等发生反应；



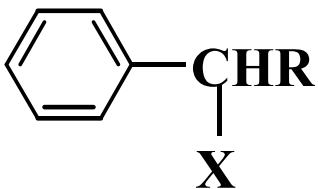
烯丙基型卤代烯烃 ($\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{X}$)



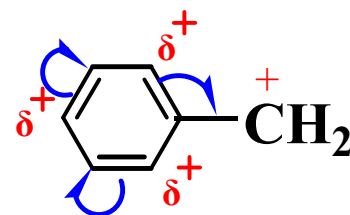
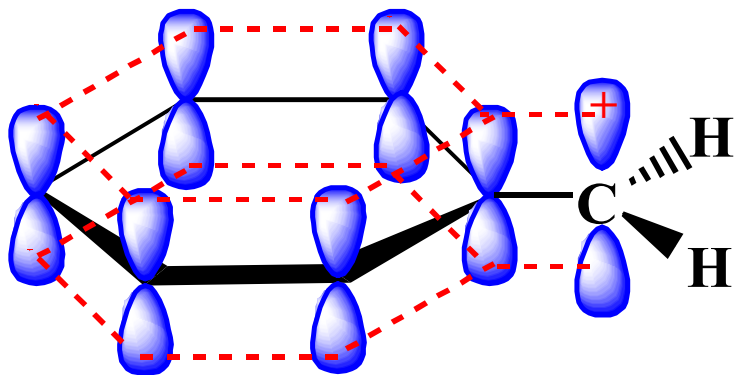
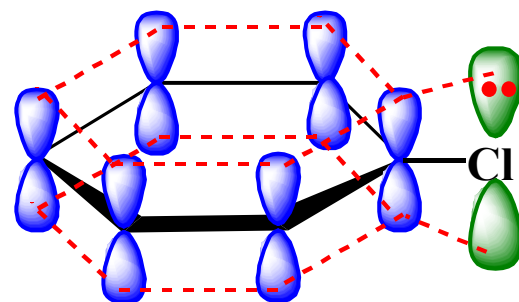
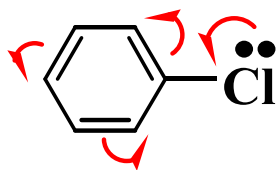
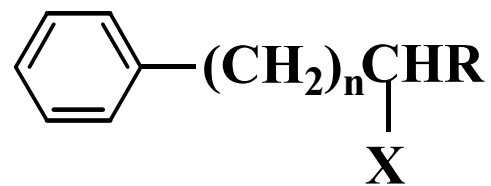
烯丙基式卤代烃比孤立式卤代烃活泼，其原因 是它容易离解成烯丙基正离子有关。



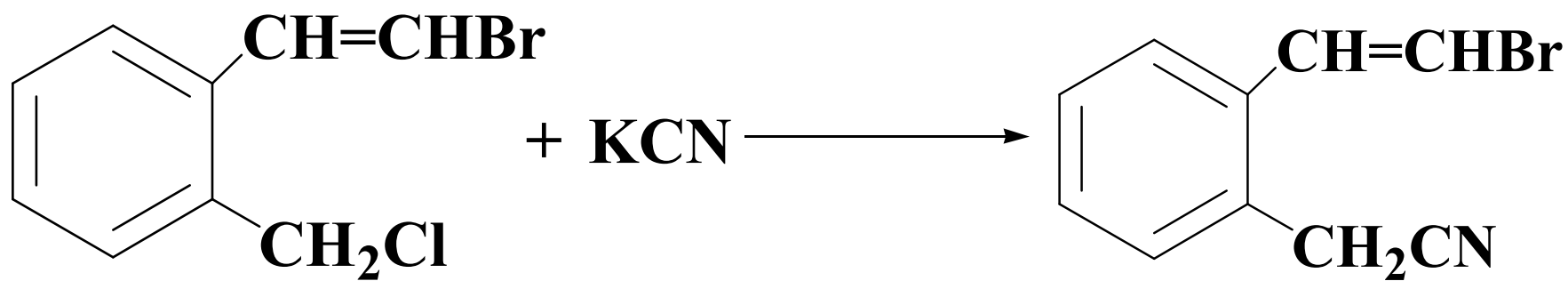
卤苯型



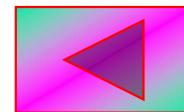
苄基型



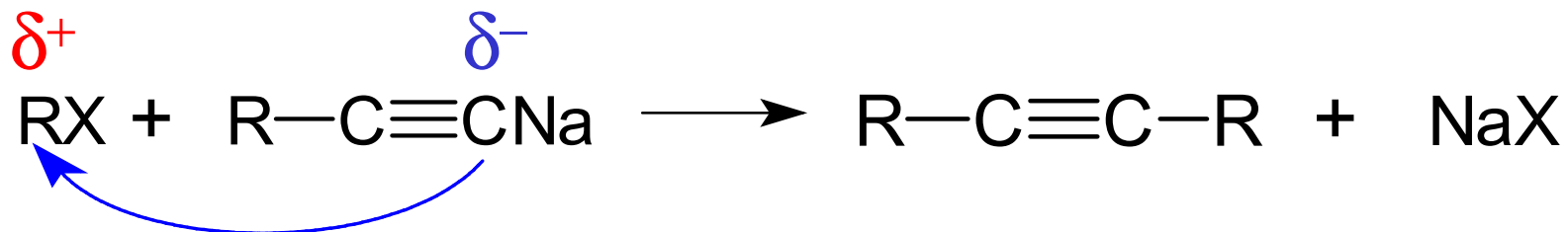
π 电子离域到亚甲基上



6. 卤烃与炔化钠的反应



- 卤烃与炔化钠的反应是制备高级炔烃的方法之一。

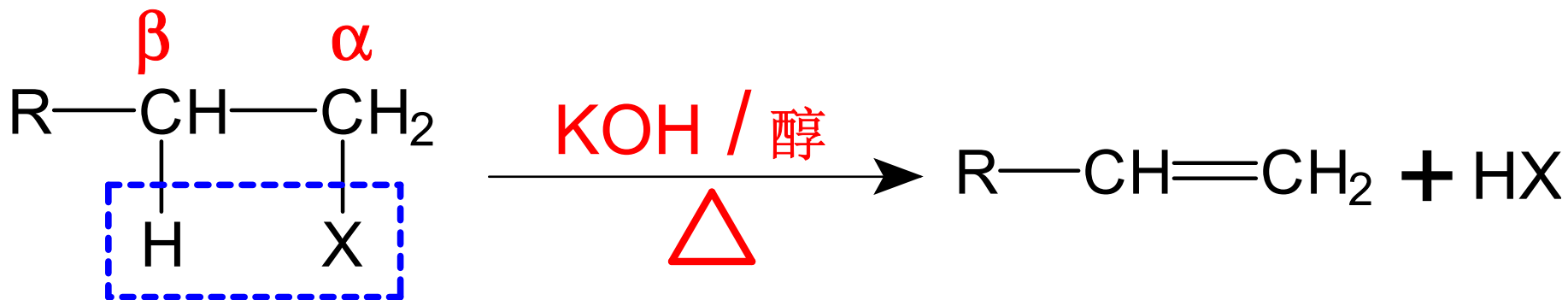


反应中的卤代烃使用伯卤烃效果最好，原因是：
仲卤烃、叔卤烃在强碱的作用下易生成消除产物。

- 此反应是另一个可以增长碳链的反应，得到的产物是高级炔烃。此反应在炔烃的性质中已经学过，在此不再详述。

6.4.2 消除反应

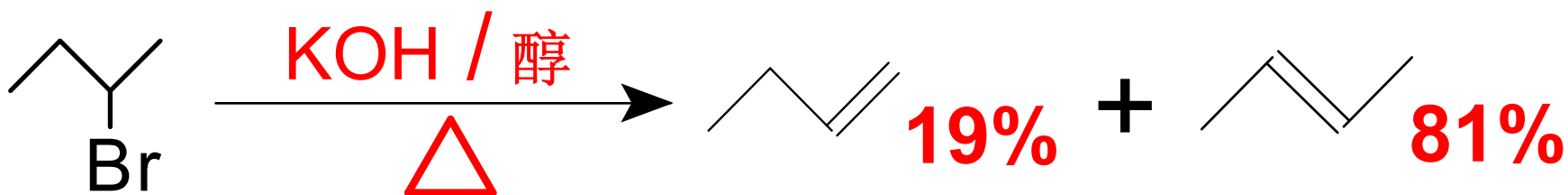
- **1. 消除反应：** 有机物分子中脱去一个小分子（如 X_2 、 HX 、 H_2O 等）后，生成不饱和化合物的反应。用**E**（**Elimination**）表示。



- 在发生消除时，总是在 **β 位**的**H**与**X**一起脱去，故又叫 **β -消除反应**。
- 反应活性： 叔卤烃 > 仲卤烃 > 伯卤烃

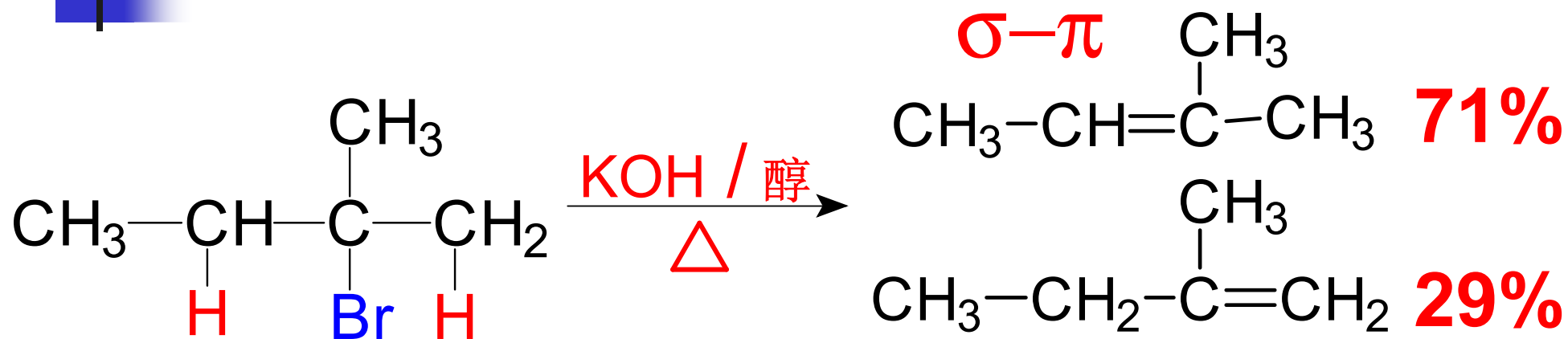
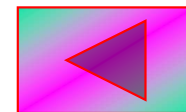
查依采夫规则

- 当2-溴丁烷在强碱条件下发生消除反应时，Br的 β 位有2个，消除时要去掉哪个 β -H呢？经测定

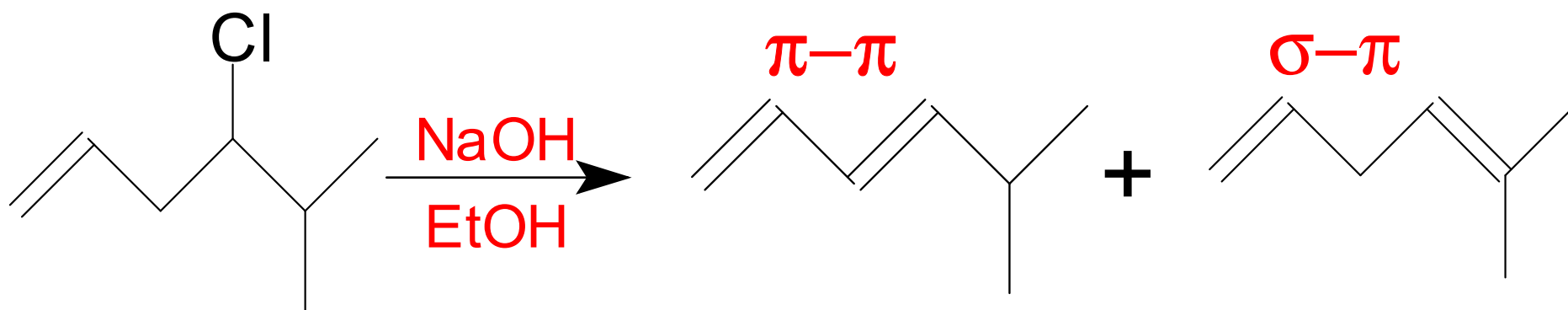


- 通过大量实验，俄国化学家查依采夫 (Saytzeff) 总结出卤烃发生消除反应的经验规律。
- 查依采夫规则：
- 卤代烷脱HX时，总是从含H较少的 β 碳上脱去H原子。

Saytzeff规则应用



- *Saytzeff*规则的实质上是生成一个较稳定的烯烃。
- 总是要生成共轭效果较好的结构（较稳定）。如：





特点：1 超共轭效应比共轭效应弱得多。

2 在超共轭效应中， σ 键一般是给电子的，**C-H**键越多，超共轭效应越大。

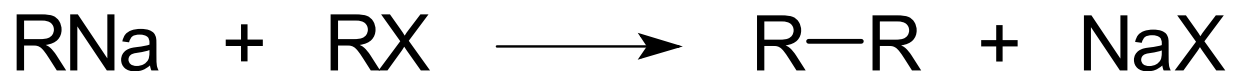
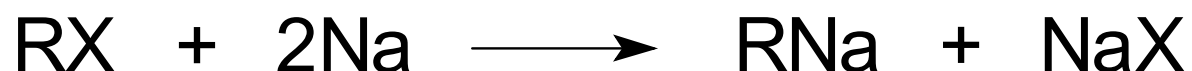


6.4.3 与活泼金属的反应

- 卤代烷可以和某些活泼金属（如**Li**、**Na**、**Mg**、**Al**等）反应，生成**金属原子与碳原子直接相连**的一类化合物——**金属有机化合物**，目前，此部分已发展为一门独立的分支学科，成为化学研究领域的一个热点，对科研、生产、生活都有极重要的意义。
- 如齐格勒—纳塔催化剂： **$R_3Al-TiCl_4$**
- 格氏试剂： **$RMgX$**
- 二茂铁、铁卟啉、叶绿素、血红素及许多维生素、激素都含有金属有机化合物。

6.4.3.1 与金属Na的反应

- 卤代烷与金属钠的反应称为武慈（Wurtz）反应。反应分二步进行：

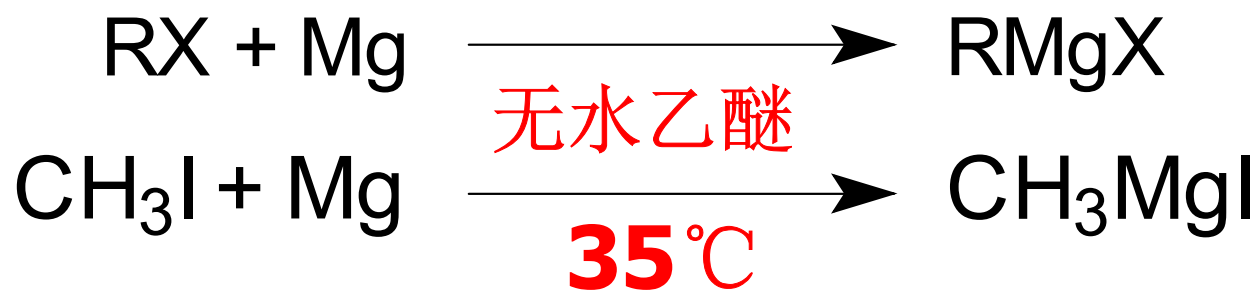


- 生成的碳链比原料增长了一倍，此反应适用于伯卤烷，产率很高。
- 适于用同种卤代烷的反应。用不同的卤代烷反应，则生成多种烷烃的混合物，分离困难，无应用价值，只有用同种卤代烷，产物杂质少，才有应用价值。

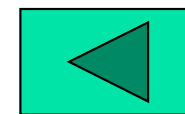


6.4.3.1 与金属Mg的反应

- 卤代烷与金属镁反应，生成有机镁化合物**RMgX**，由法国化学家格利雅（**Grignard**）在1900年发现，于是**RMgX**就被人们命名为**格利雅试剂**，简称**格氏试剂**。**RMgX**的性质非常活泼，可与**水**、**CO₂**、**羰基化合物**反应，通常需保存在**无水乙醚**中。
- 卤代烷与金属镁屑在**无水乙醚**溶剂中反应，就得到格氏试剂，产率高达**75~90%**。



格氏试剂与活泼氢的反应



- 制取格氏试剂时，不同卤代烷的反应活性次序为：
- $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI}$
- 在格氏试剂中，碳的电负性比镁大，碳原子带有负电荷，是一良好的亲核试剂，其性质非常活泼，可与许多含活泼氢的化合物反应。

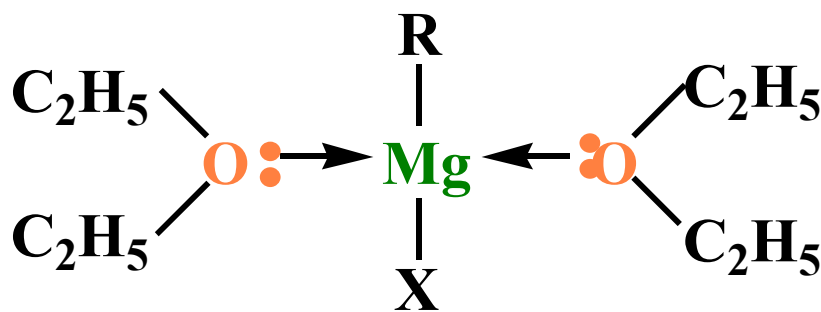


- 反应定量进行，根据生成甲烷的体积，可测定化合物中活泼氢的数目，是目前最重要的有机试剂。

制备Grignard试剂所用的溶剂：

乙醚、四氢呋喃(THF)、其它醚(如：丁醚)、苯等。

Grignard试剂在醚中有很好的溶解度，醚作为Lewis碱，与Grignard试剂中的Lewis酸中心镁原子形成稳定的络合物。



Grignard试剂能与 CO_2 、 RCHO 、 RCOR' 、 RCOOR' 等多种化合物反应，因而在合成中有着重要的用途。





(1871-1935)

格利雅**1901**年成功地完成了有机镁化合物（后被称为格氏试剂）研究的博士论文。格氏试剂是有机化学家使用的最有用和最多的化学试剂之一。格氏试剂打开了有机金属在各种官能团合成的新领域，使人们大量地制造自然界所没有的、性质更好的各种化合物，因此该试剂在有机化学中占有很重要的地位。

格利雅以格氏试剂的发现，于**1912**年获得诺贝尔化学奖。



目录

- 6.1 卤烃的分类及命名
- 6.2 卤烃的制法
- 6.3 卤烃的物理性质
- 6.4 卤烃的化学性质
- 6.5 亲核取代反应机理和消除反应机理
- 6.6 重要的卤烃
- 6.7 小结

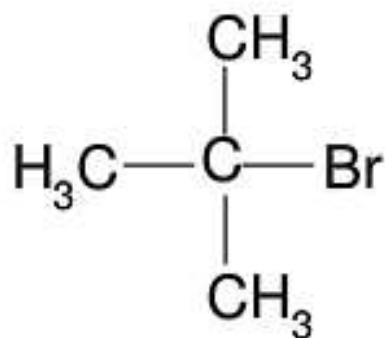
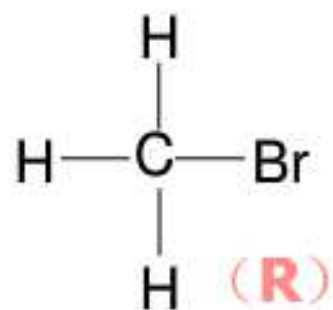
亲核取代反应历程

在讨论卤代烃取代反应机理之前，先用以下例介绍几个常用名词：



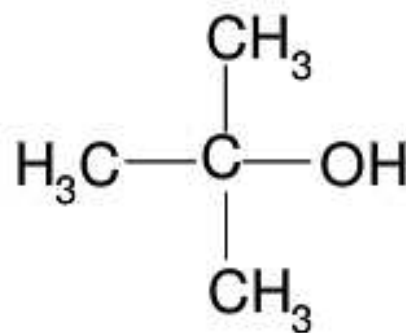
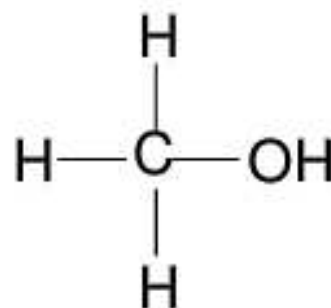
卤代烃是主要作用物。一般称为**反应底物**。进攻反应底物的试剂**Nu⁻**是带着电子对与碳原子结合的，它本身具有亲核性，称为**亲核试剂**。反应底物上的卤原子带着电子对从碳上离开，所以**X⁻**称为**离去基团**。取代反应是在与卤素相连的那个**碳原子**上进行的常称为**中心碳原子**，这种由亲核试剂进攻中心碳原子而引起的反应称为**亲核取代反应**，用**S_N**表示。

亲核取代反应机理



80%乙醇水溶液

加入碱



速度随碱浓度的增加而增加

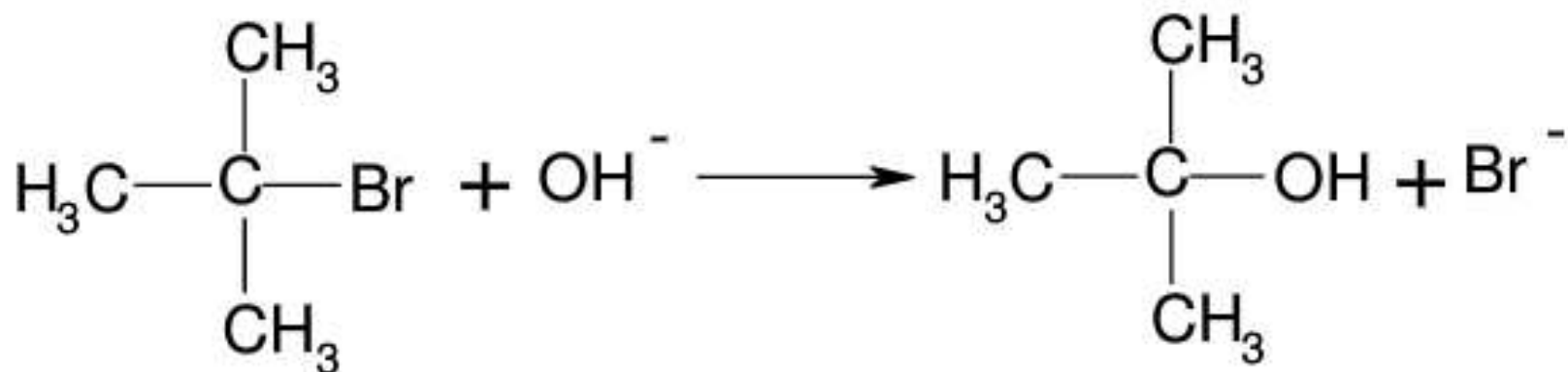
增加程度减小

速度基本不受碱浓度的影响



$$v = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$$

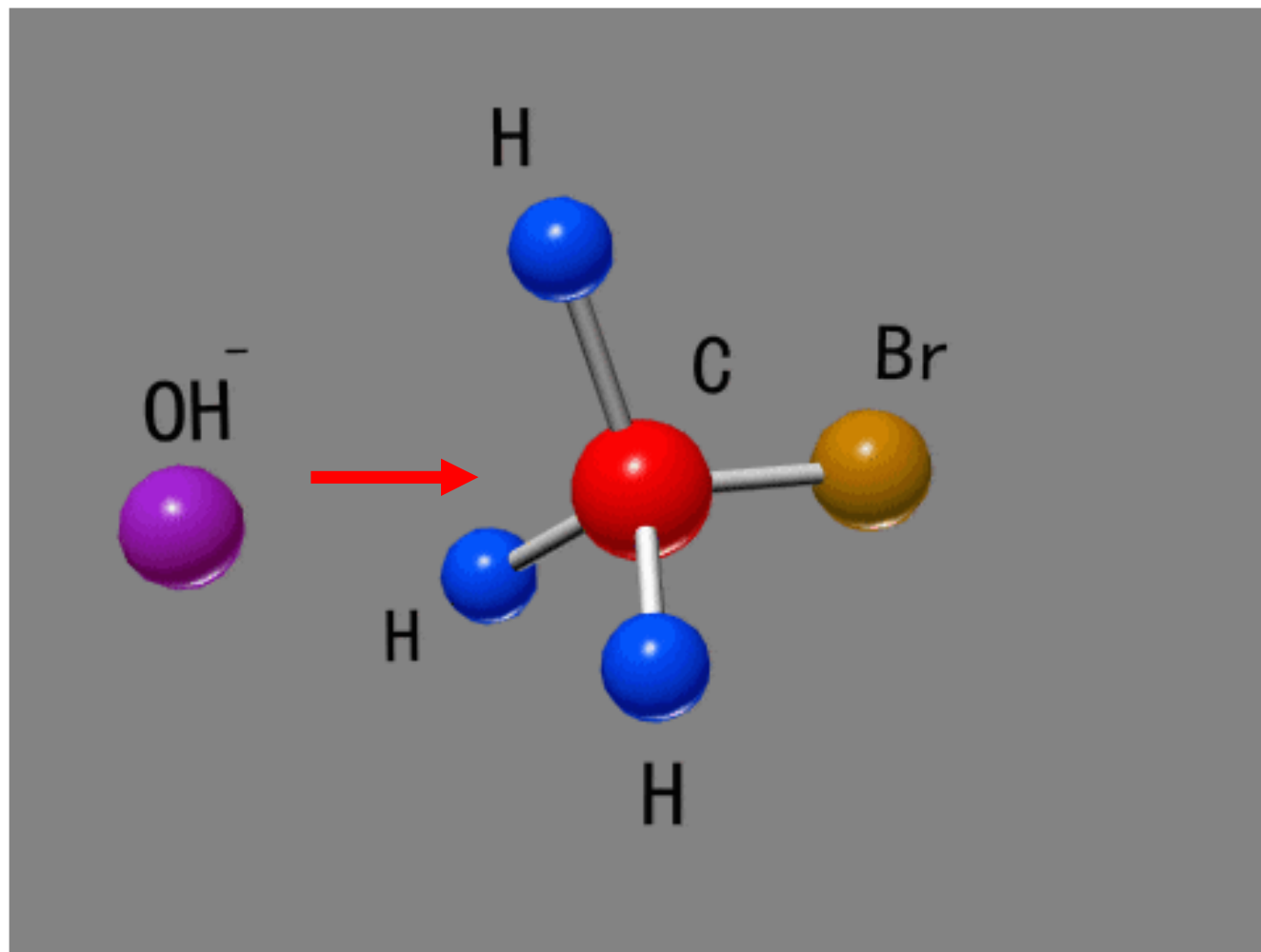
双分子历程 (**S_N2**)



$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}]$$

单分子历程 (**S_N1**)

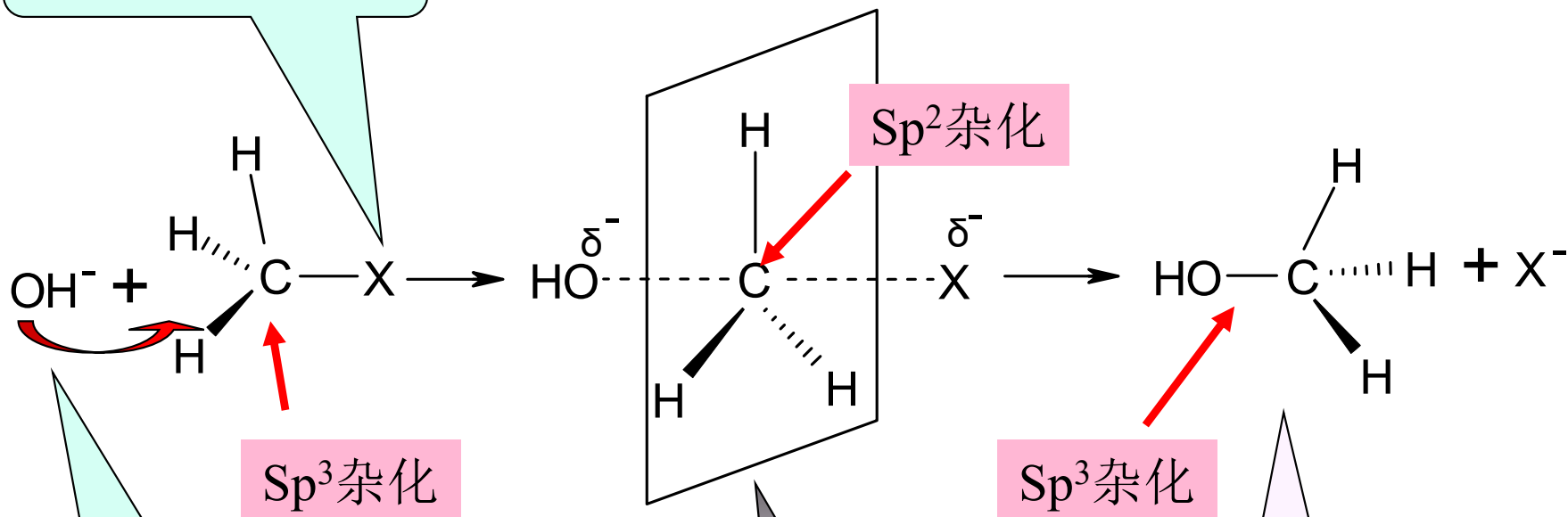
亲核试剂
从碳-卤
键的背后
进攻，所
受的空间
位阻最小



溴甲烷的亲核取代反应



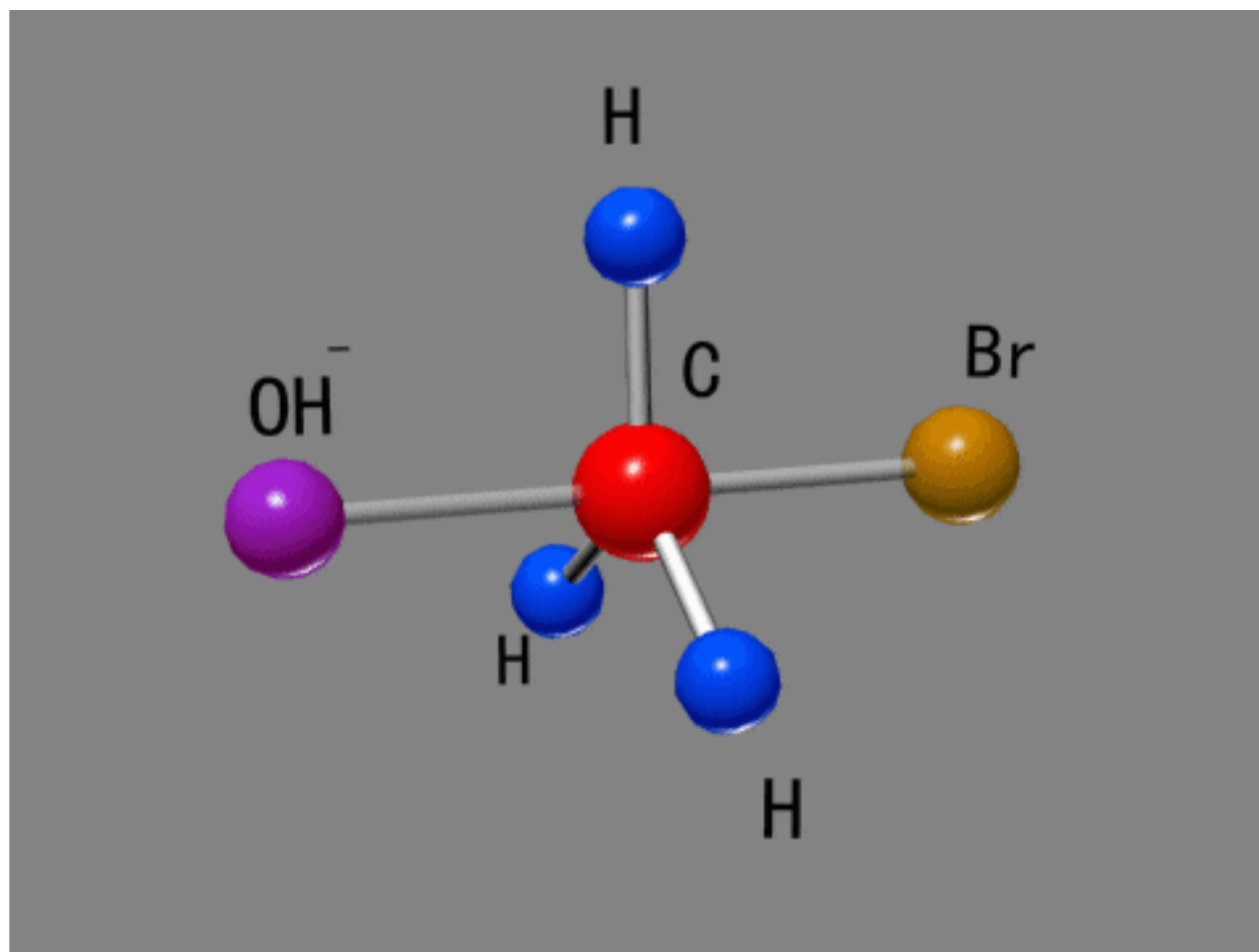
离去基团

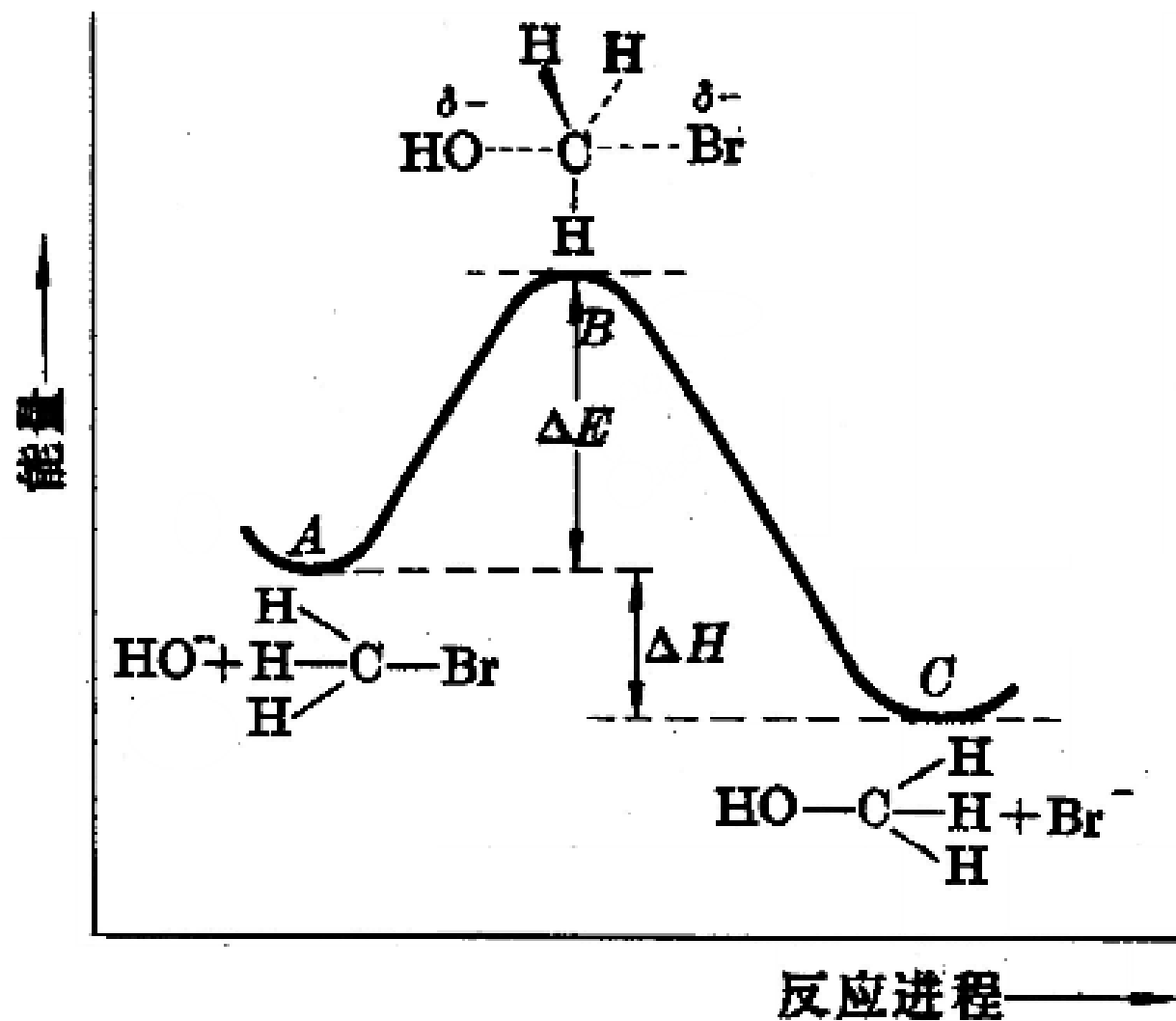


过渡态

亲核试剂在离去基和碳原子间价键的背面进攻

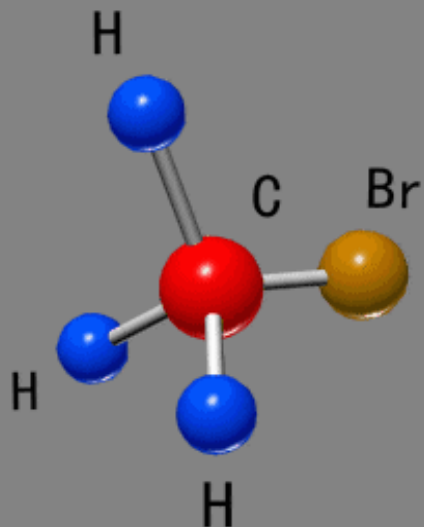
分子构型反转，
瓦尔登(Walden)
转化



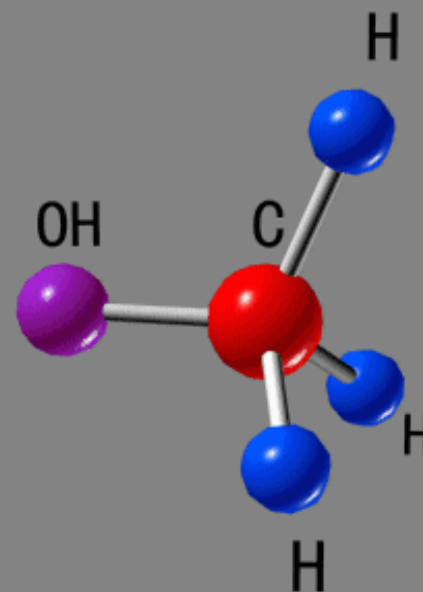


瓦尔登(Walden)转化

反应前

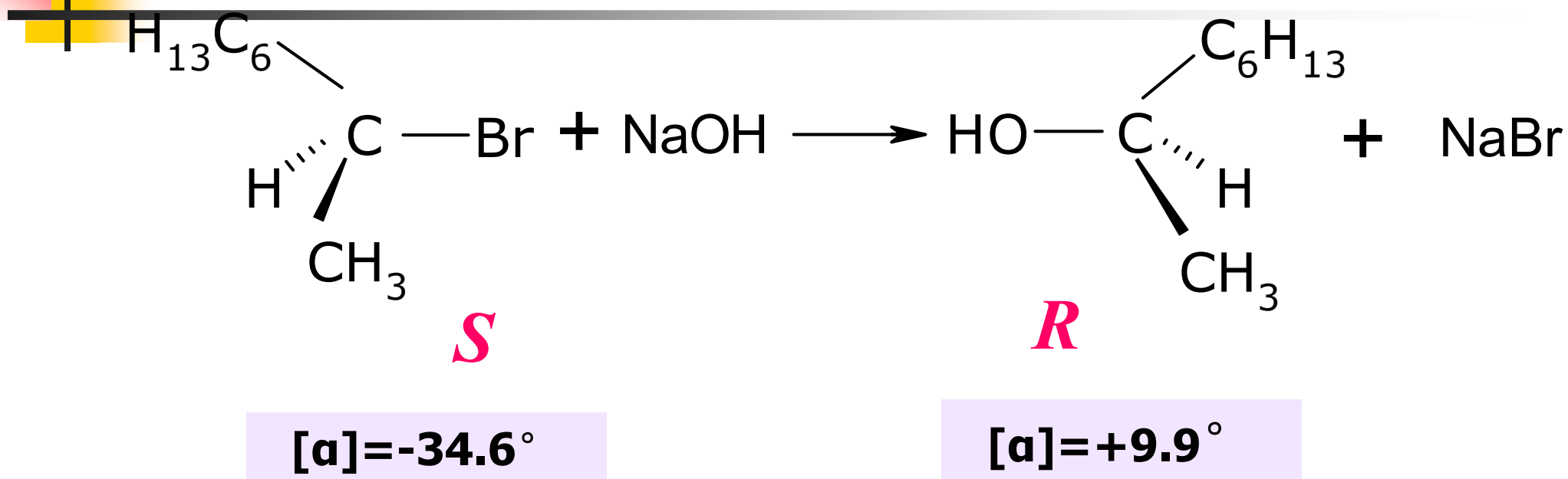


反应后



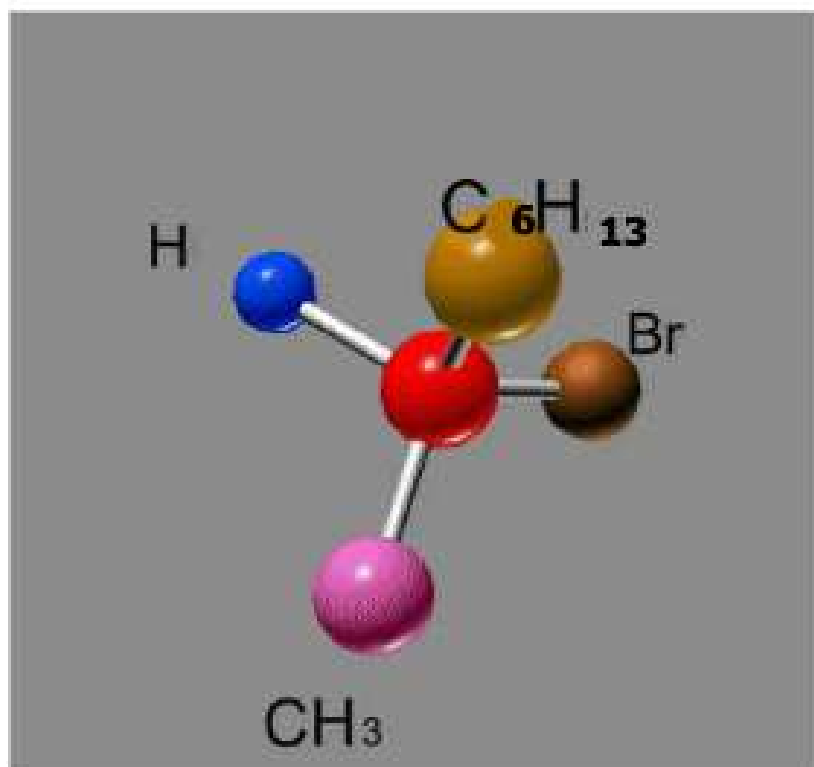
瓦尔登(Walden)转化

如果取代反应发生在旋光性卤代烷的手性碳原子上，则生成的醇构型与反应物卤代烷的构型正好相反。如 **(*S*) -2-溴辛烷** 与氢氧化钠的乙醇水溶液反应得到 **(*R*) -2-辛醇**。



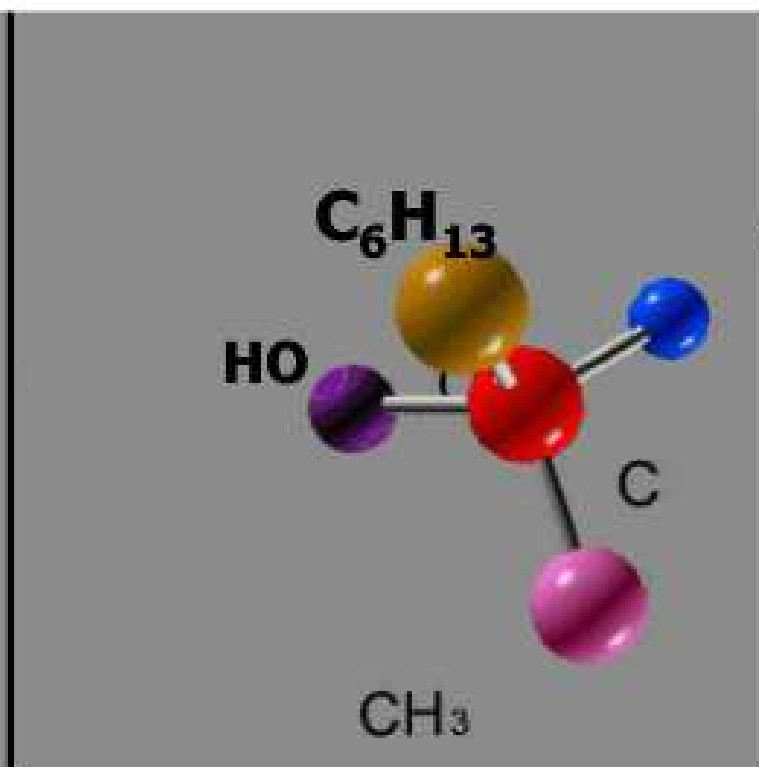
瓦尔登(Walden)转化

反应前



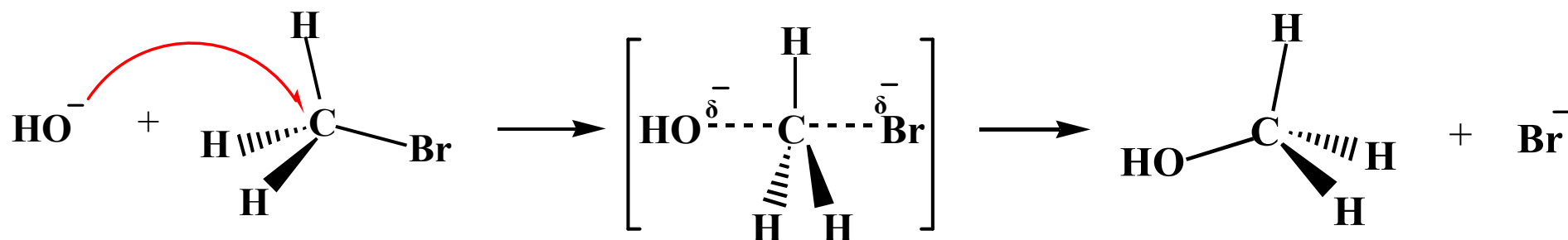
S型

反应后

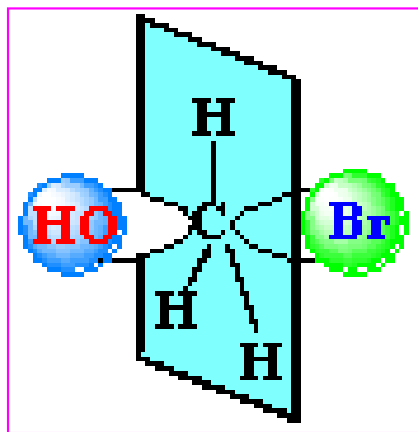


R型

由此可见，这是一个动力学二级反应。其反应速率与溴甲烷和碱的浓度成正比。



HO^- 从离去基团溴原子的背面进攻中心碳原子，受溴原子的电子效应和空间效应的影响最小。



中心碳原子与五个其他原子或基团相连接，由于较为拥挤，导致其热力学稳定性差，易于断键，使中心碳原子恢复 sp^3 杂化。

过渡态的特点：

$\text{O}-\text{C}$ 键尚未完全形成， $\text{C}-\text{Br}$ 也未完全断裂；

过渡态出现了形式上的“五价碳”原子，该“五价碳”可看成为 sp^2 杂化，三个正常共价键在同一平面，两个部分共价键在平面的两侧，此时，各个原子或基团之间的排斥作用最小，有利于过渡态的形成。

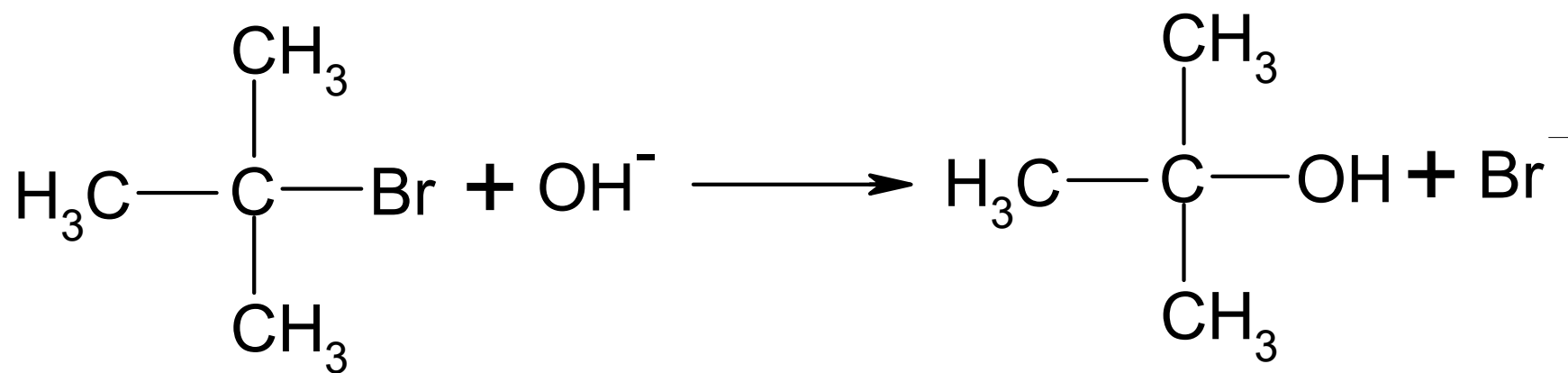


S_N2 反应的特点

- ①反应连续进行，无中间体生成；
- ②在决定反应速率的这一步骤中，发生共价键变化的有两种分子；
- ③反应速率与卤代烷及亲核试剂的浓度成正比；
- ④反应前后分子构型发生翻转

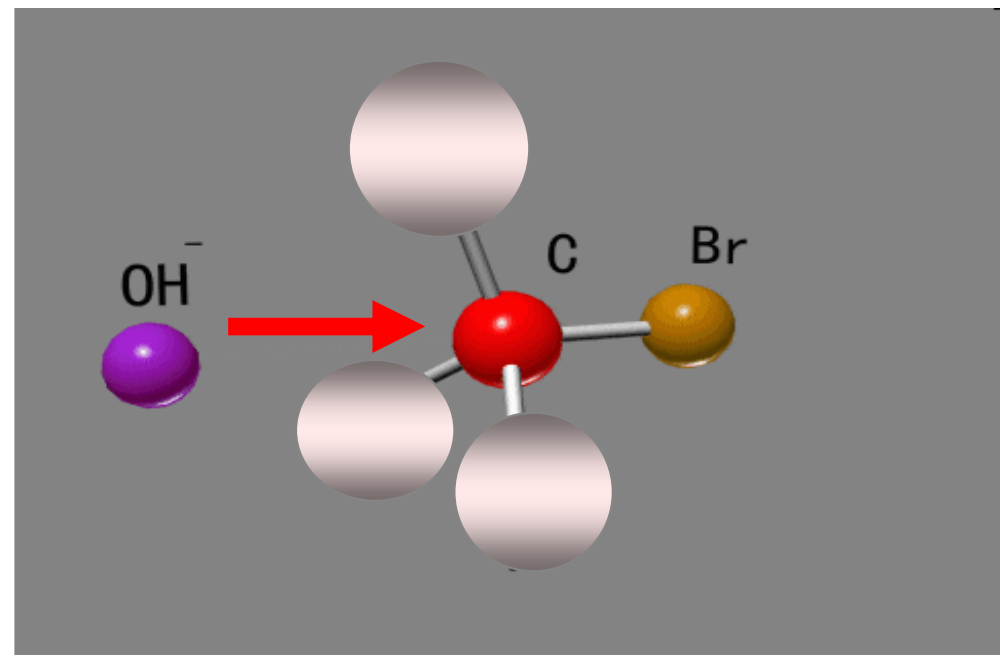
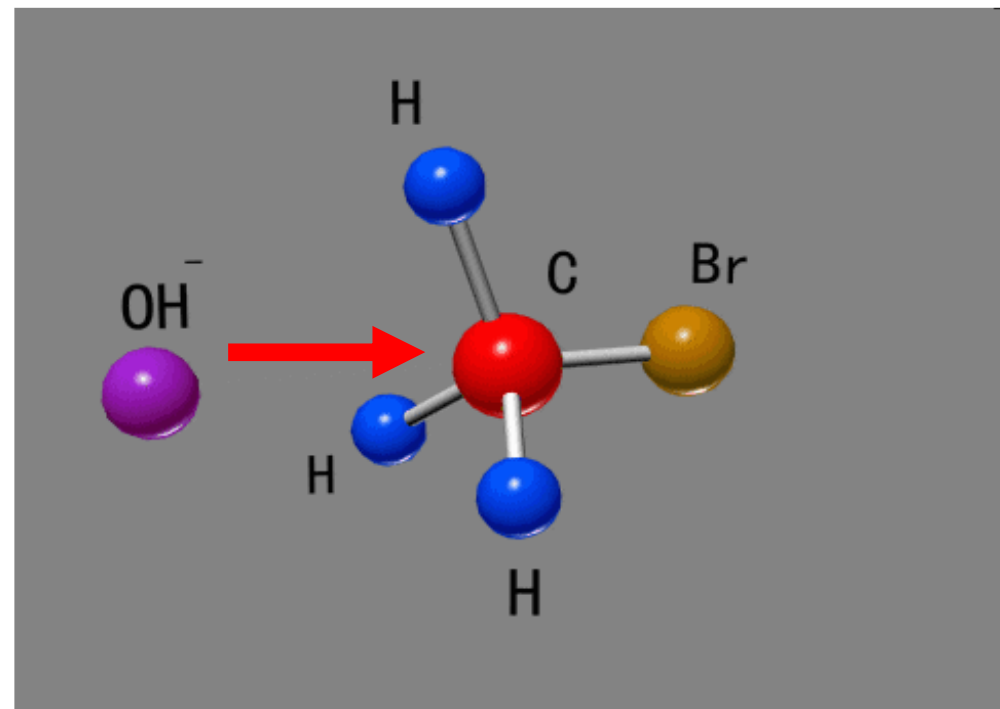
➤ 单分子历程 (S_N1)

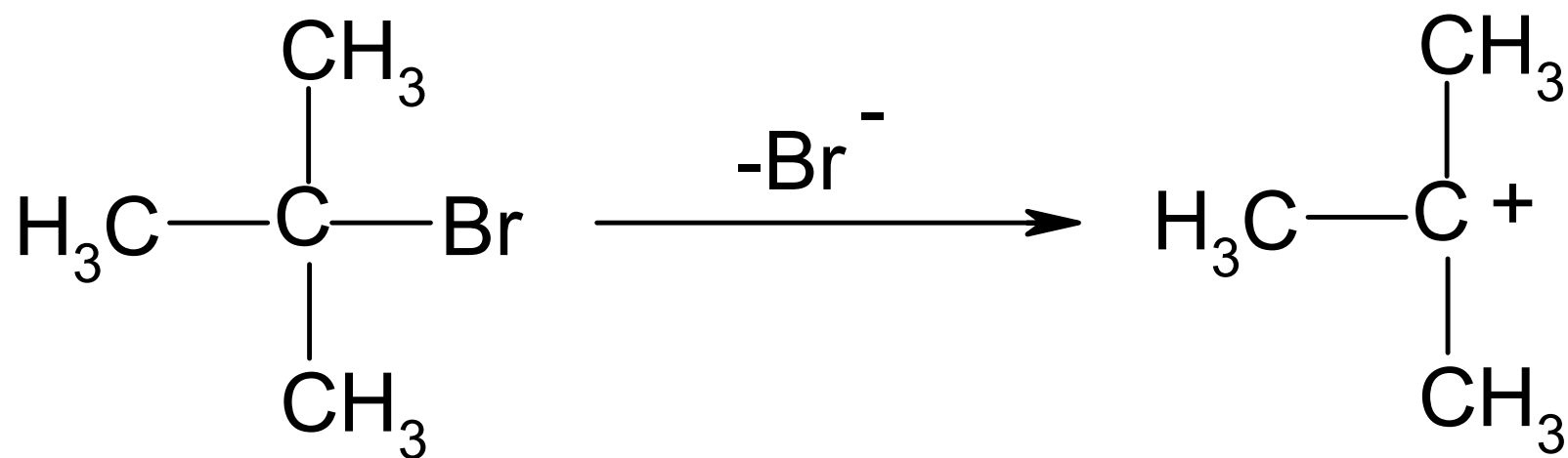
研究表明，叔丁基溴碱性水解速率与叔丁基溴的浓度成正比，而与碱的浓度无关。



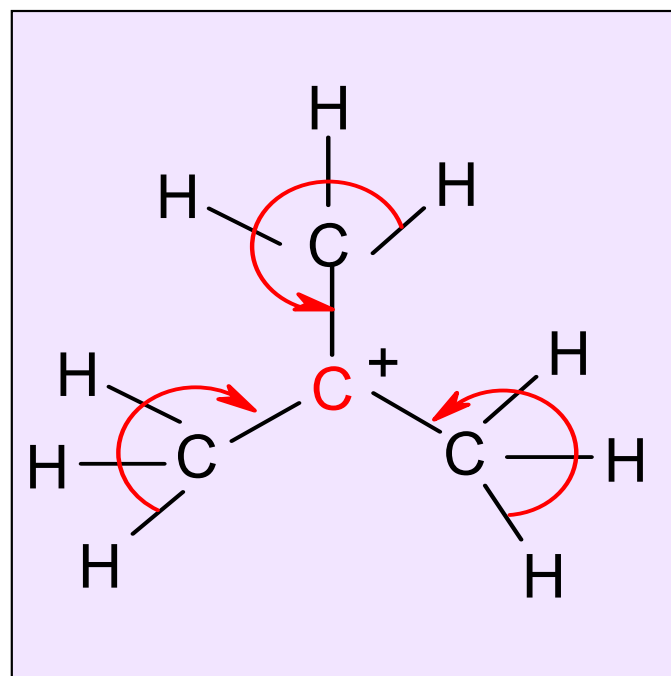
$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}]$$

α -碳上**取代基增加**，
进攻试剂接近
 α -碳原子的**阻力增加**





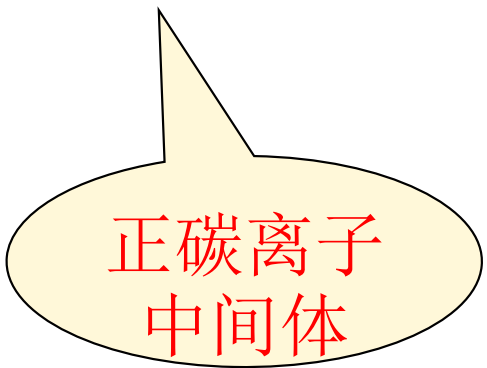
叔丁基正碳离子
由于甲基的超共轭
作用而比较稳定



第一步：叔丁基溴在溶剂中首先离解成叔丁基正碳离子和溴负离子，这是一步慢反应：

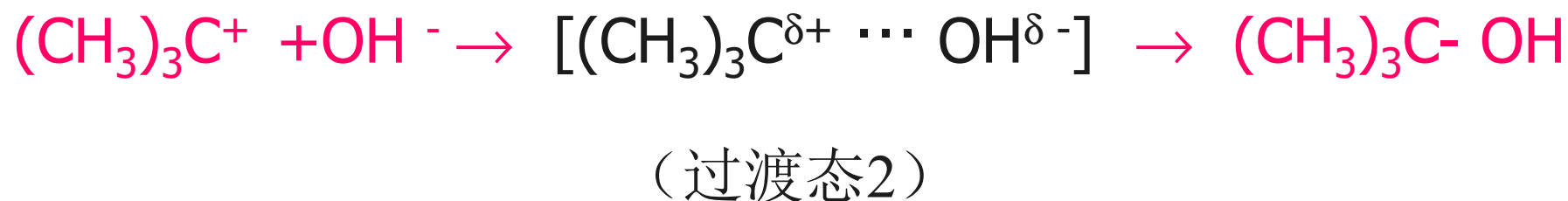


(过渡态1)



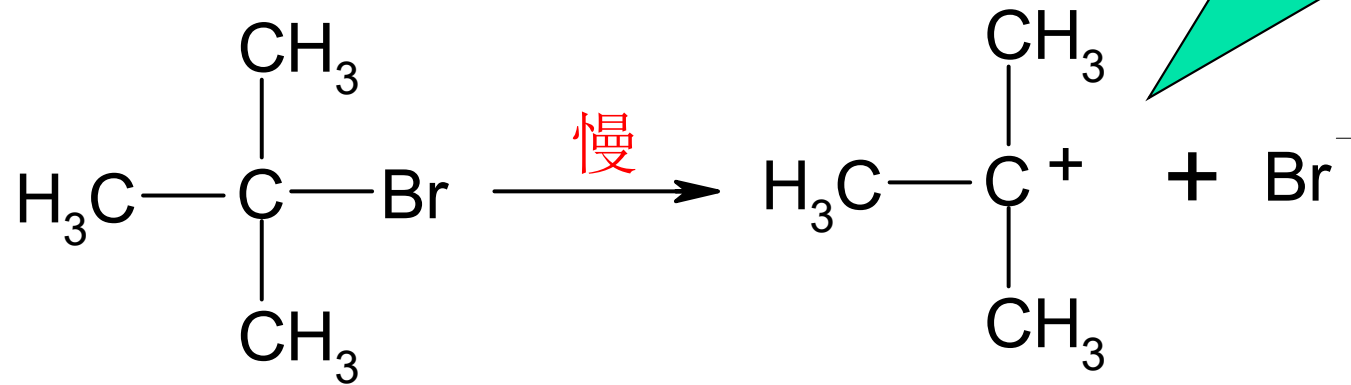
正碳离子
中间体

第二步：生成的叔丁基正碳离子立即与试剂OH⁻作用生成叔丁醇，这是一步快反应：

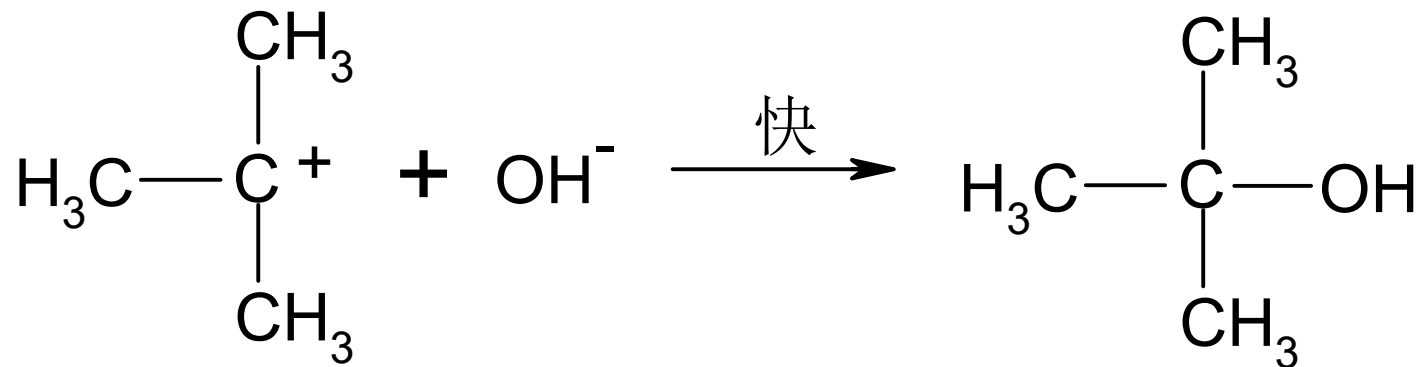


总反应速率由
慢反应决定

第一步

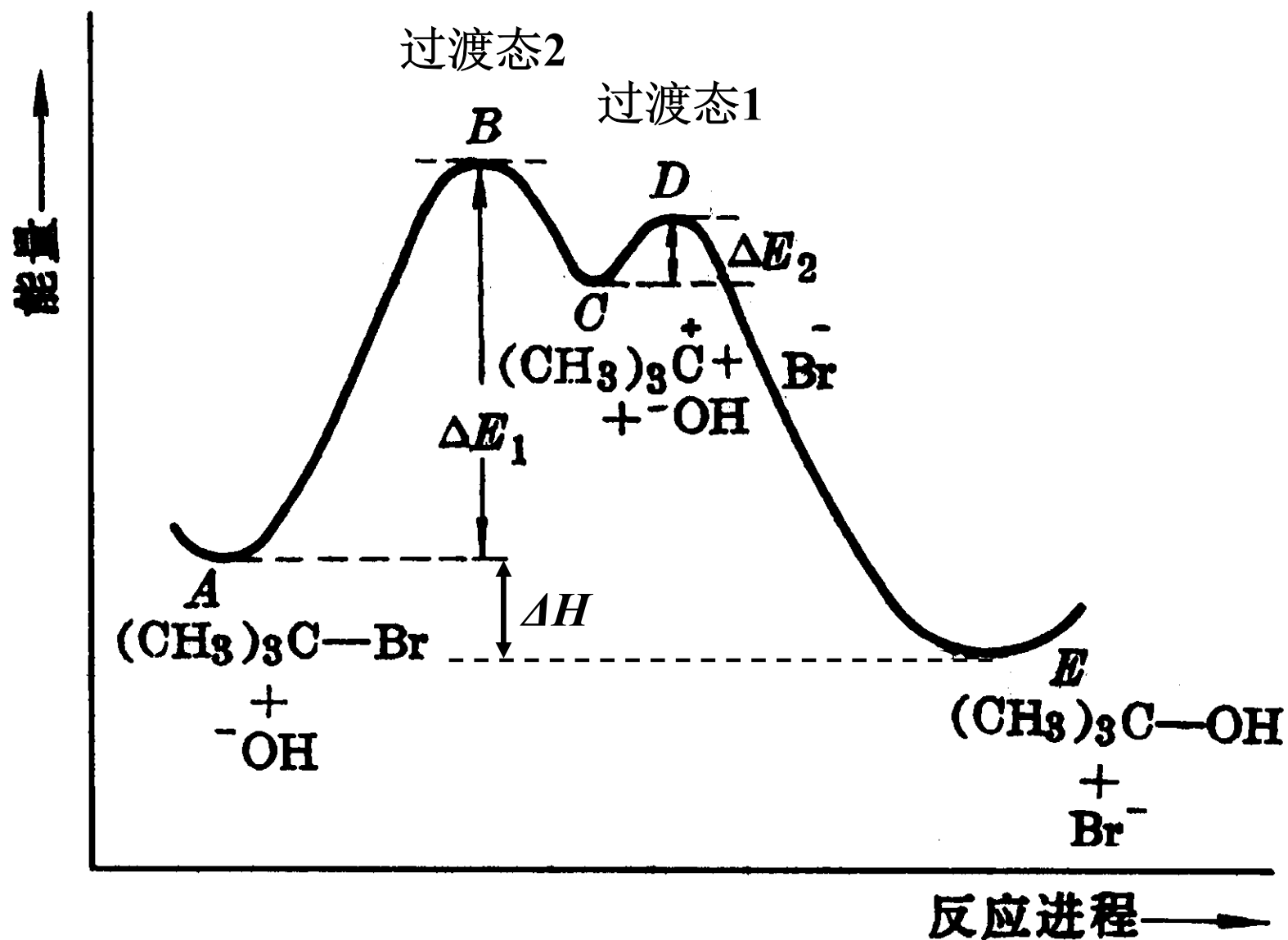


第二步



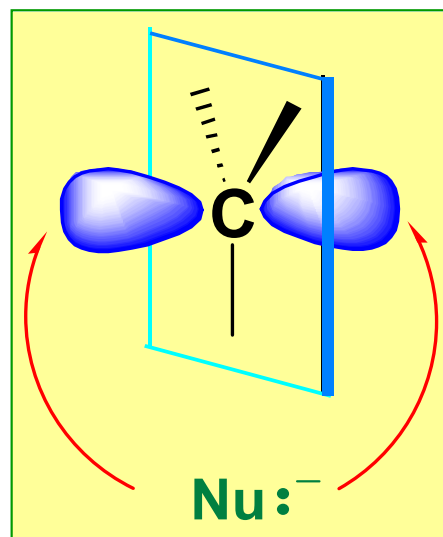
$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}]$$

S_N1 反应进程能量变化图



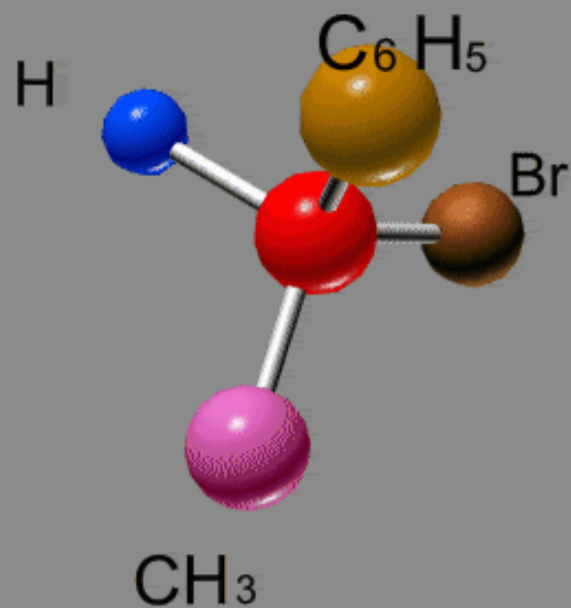
S_N1 反应的立体化学:

S_N1 反应的立体化学较为复杂，在正常情况下，若中心碳原子为手性碳原子，由于 C^+ 离子采取 sp^2 平面构型，亲核试剂将从两边机会均等地进攻 C^+ 离子的两侧，将得到外消旋化合物。



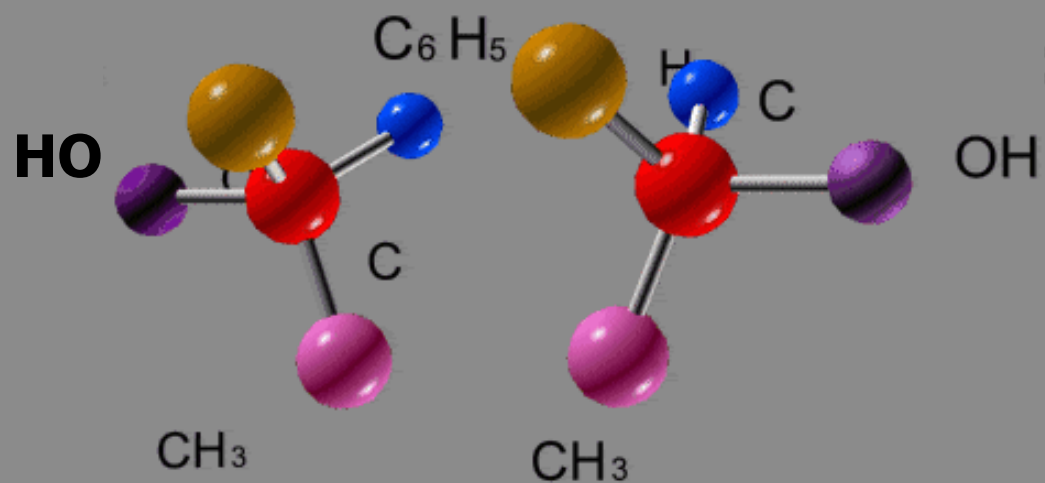
S_N1 历程反应前后分子构型的变化

反应前



S型

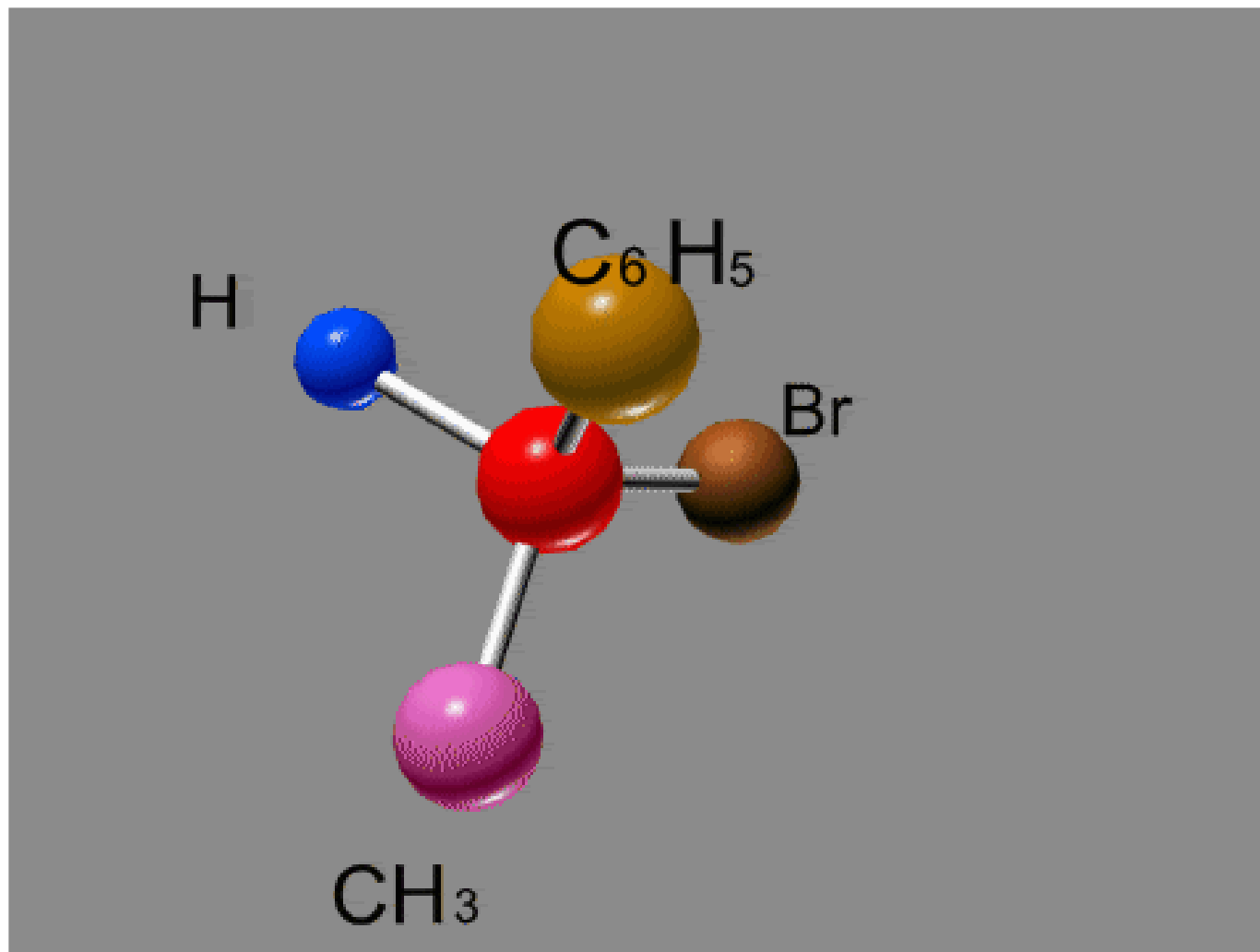
反应后



R型

S型

单分子亲核取代反应历程



SN₂和SN₁反应的特点

S_N2:

①反应连续进行，无中间体生成；②反应速率与卤代烷及亲核试剂的浓度成正比；③在决定反应速率的这一步骤中，发生共价键变化的有二种分子；④反应前后分子构型发生翻转

S_N1:

①反应分步进行，有中间体生成；②反应速率仅取决于卤代烷的浓度；③在决定反应速率的这一步骤中，发生共价键变化的只有一种分子；④产物构型一半保持一半翻转，常伴有重排产物



S_N1 反应的另一个特点——重排：

由于反应中包含有碳正离子中间体的生成，可以预料，它将显示出碳正离子反应的特性。

当化学键的断裂和形成发生在同一分子中时，引起组成分子的原子的配置方式发生改变，从而形成组成相同，结构不同的新分子，这种反应称为重排反应。

An abstract graphic featuring three overlapping squares: a yellow one at the top, a red one to the left, and a blue one to the right. Two thick black lines, one vertical and one horizontal, intersect to form a cross that divides the composition.



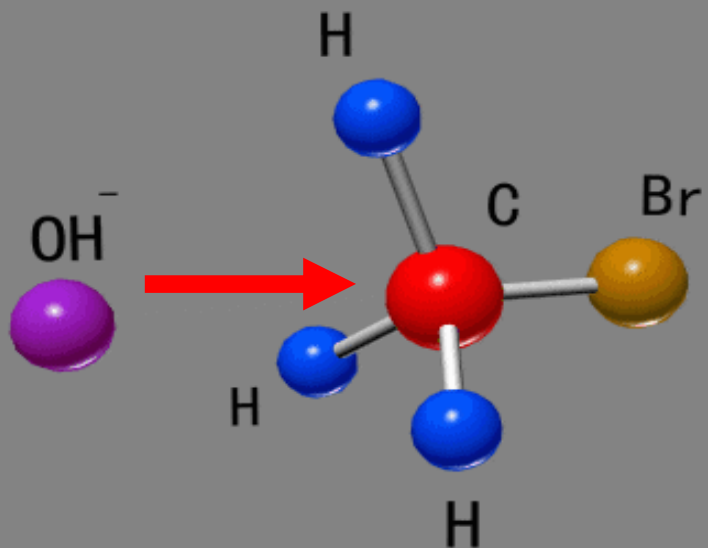


影响亲核取代反应的因素

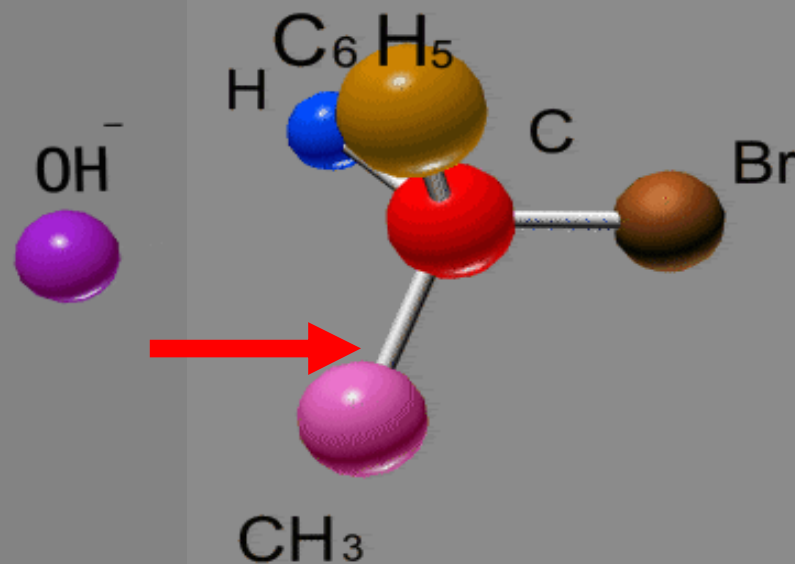
- ◆ 烃基结构的影响
- ◆ 离去基团的影响
- ◆ 亲核试剂的影响
- ◆ 溶剂的影响

在 S_N2 反应中

α -碳上的基团体积较小，进攻试剂接近 α -碳原子的阻力较小



α -碳上取代基增加，进攻试剂接近 α -碳原子的阻力增加



➤ 烃基结构的影响

在 S_N2 反应中，由于亲核试剂是从卤原子的背后进攻卤代烷的 α -碳原子的，如果 α -碳的取代基增多， α -碳原子周围将变得拥挤，进攻试剂接近 α -碳原子的阻力增加，因此活性也就降低。

在 S_N2 反应中，卤代烷的活性次序为：

CH_3X > 伯卤代烷 > 仲卤代烷 > 叔卤代烷

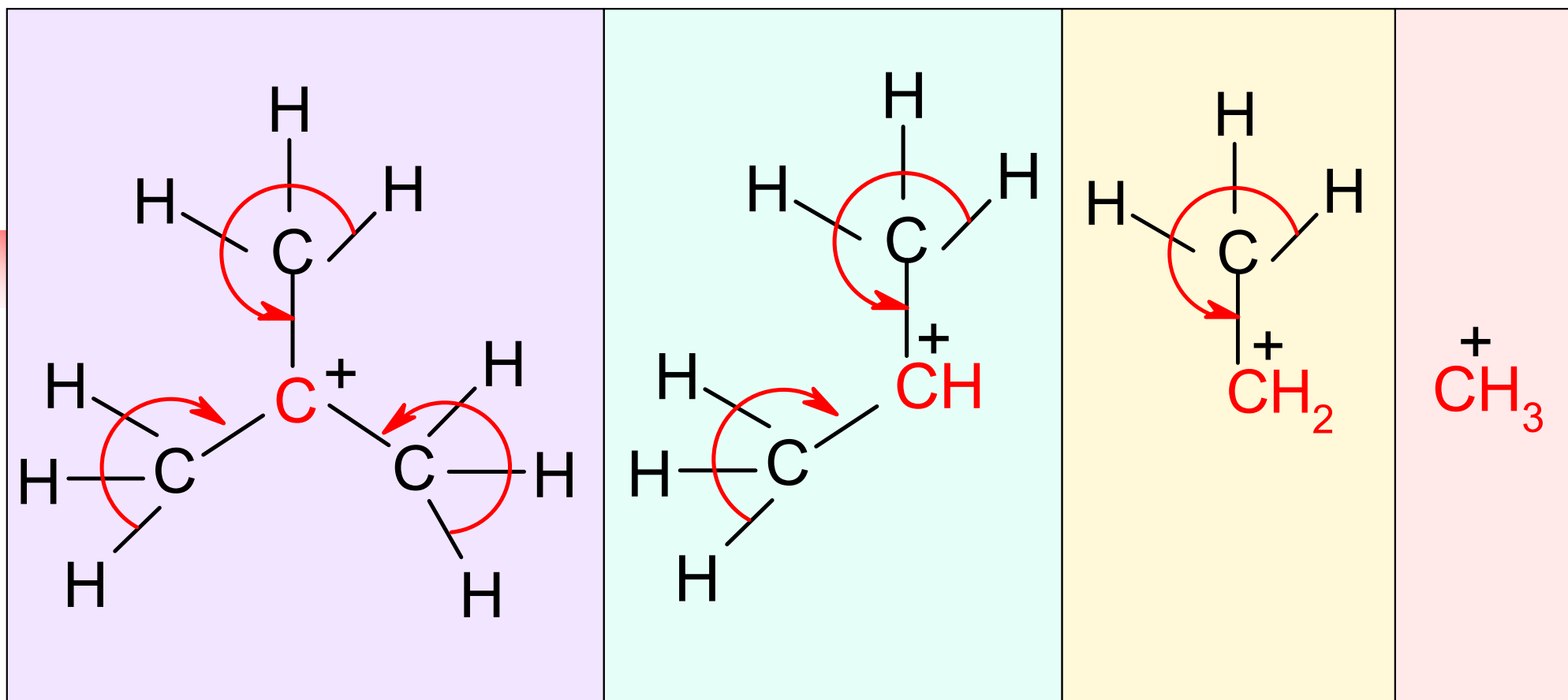
烃基结构对S_N1速率的影响

在S_N1反应中，由于决定反应速度的步骤是生成正碳离子一步，而正碳离子的稳定性顺序为：

叔正碳离子 > 仲正碳子离子 > 伯正碳子离子 > CH₃⁺

因此在S_N1反应中，卤代烷的活性次序为：

叔卤代烷 > 仲卤代烷 > 伯卤代烷 > CH₃X

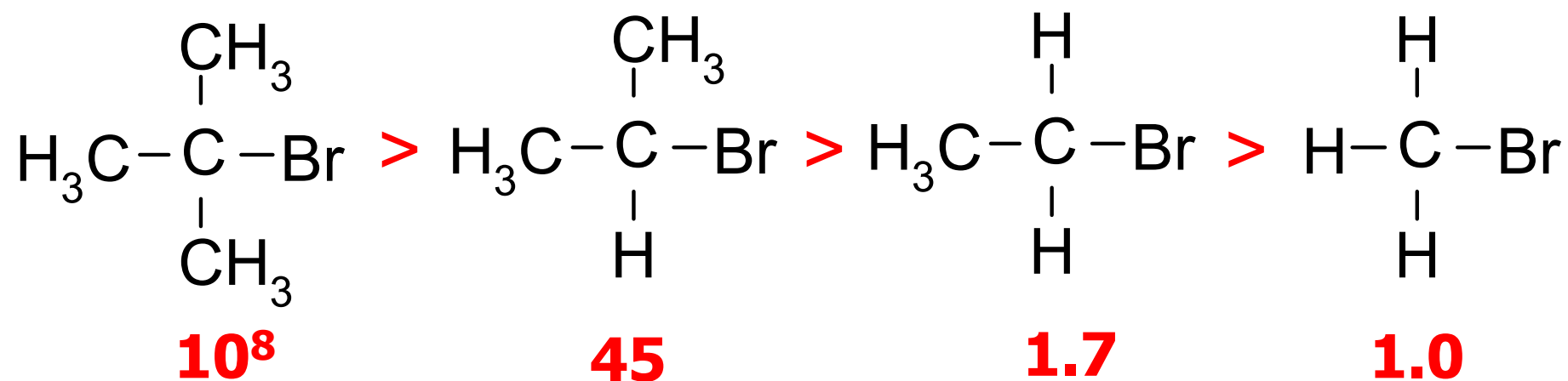


叔正碳离子 > 仲正碳离子 > 伯正碳离子 > 甲基正碳离子

烷基结构对S_N1速率的影响

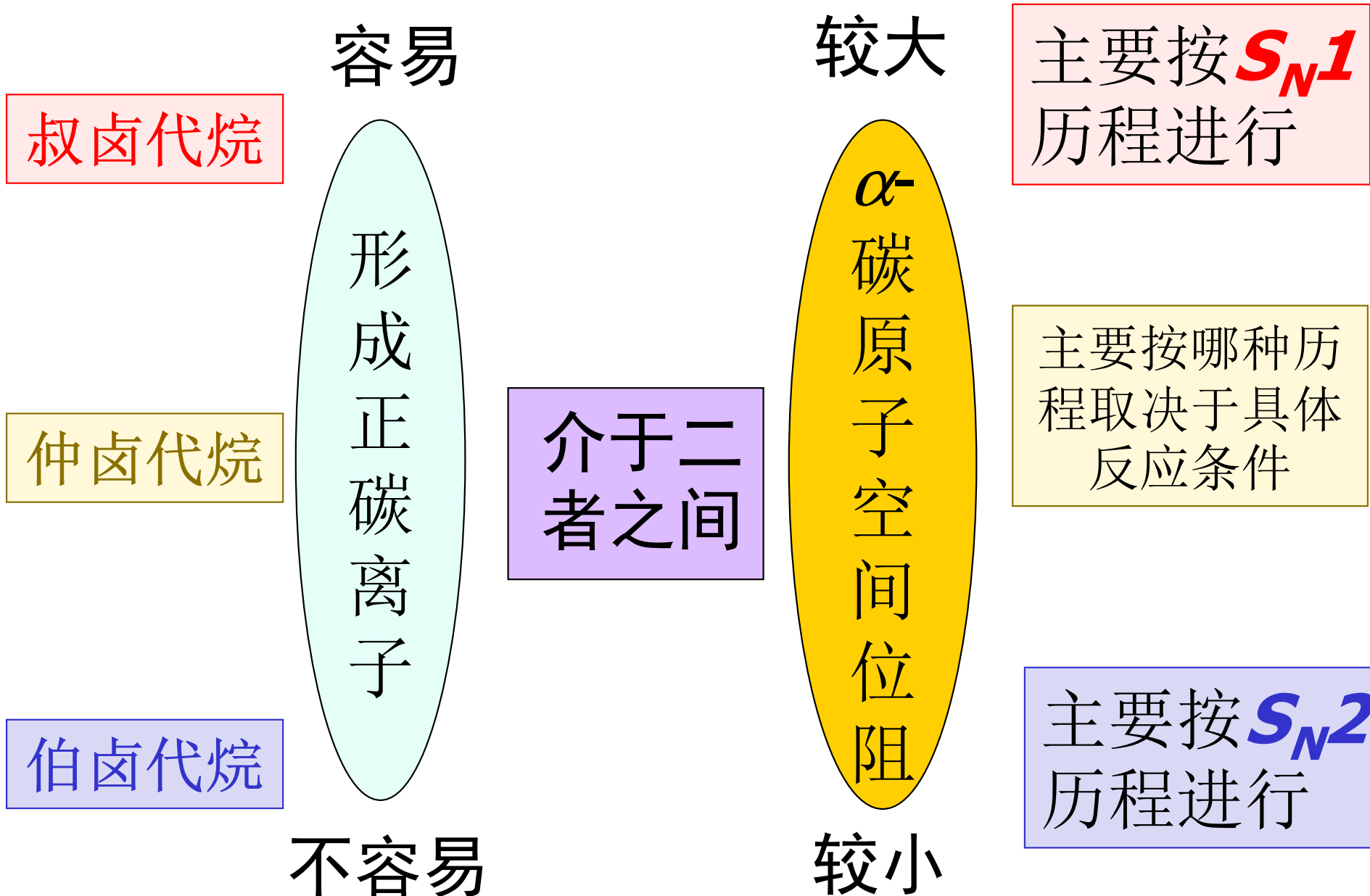


相对速度:



烃基结构对反应历程的影响

叔卤代烷由于容易失去卤素而形成稳定的正碳离子，所以其亲核取代反应主要按 S_N1 历程进行；而 **伯卤代烷** 则由于 α -碳原子的空间位阻较小，主要按 S_N2 历程进行反应；**仲卤代烷** 则介于二者之间，即两种历程兼而有之，倾向于哪种历程则取决于具体反应条件。



2. 离去基团的影响



卤素带着一对电子离去，对 $\text{S}_{\text{N}}1$ 和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 的反应产生的影响是相似的

相对反应速度： $\text{R-I} > \text{R-Br} > \text{R-Cl} > \text{R-F}$

影响反应活性原因

☆ 与键能有关.

	C-I	C-Br	C-Cl
键能:(KJ/mol)	217.6	284.5	338.9

☆ 与极化度有关(可极化性)有关.



小结:

- 较好的离去基团对亲核取代反应都是有利的;
- 但在不同的反应历程中,影响程度有所不同:

好的离去基倾向于 S_N1 历程

较差的离去基倾向于 S_N2 历程



3. 亲核试剂的影响

- 在 S_N1 反应中亲核试剂的性质对反应活性无明显影响。
- 在 S_N2 反应中亲核试剂的亲核性越强，浓度越大，其反应速度就要快。

影响试剂亲核能力的规律

- ① 相同进攻原子的负离子和中性分子
- ② 试剂的碱性
- ③ 试剂的可极化性
- ④ 亲核试剂的空间效应

① 相同进攻原子的负离子和中性分子

亲核性为负离子大于中性分子
(即碱的亲核性大于其共轭酸)



② 试剂的碱性:

试剂的碱性强, 其亲核性也强 (反之亦然)

➤ 具有相同进攻原子的亲核试剂

碱性
亲核性: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- > \text{HO}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$

相应共轭
酸的酸性: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{H}_2\text{O} < \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} < \text{CH}_3\text{COOH}$

➤ 同周期元素组成的负离子试剂

碱性
亲核性: $\text{R}_3\text{C}^- > \text{R}_3\text{N}^- > \text{RO}^- > \text{F}^-$

相应共轭
酸的酸性: $\text{R}_3\text{CH} < \text{R}_2\text{NH} < \text{ROH} < \text{HF}$

③ 试剂的可极化性

★ 亲核试剂的可极化性——是指它的外层电子云在外界电场作用下发生变形的难易程度。

★ 对于同族元素，从上到下试剂的亲核性逐渐增大。

例如： $\text{RS}^- > \text{RO}^-$ ；

$\text{RSH} > \text{ROH}$ ；

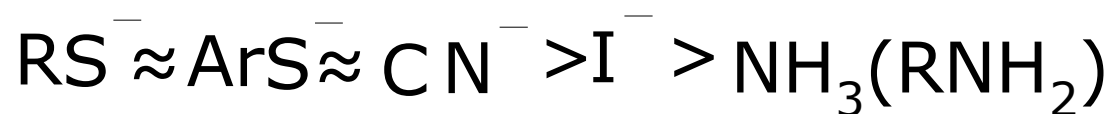
$\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

④ 亲核试剂的空间效应

- 试剂体积愈大,其空间阻碍也愈大,不利于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应.
- 提供电子对的原子的电负性相当时,试剂体积愈大,其亲核性愈小。

$\text{CH}_3\text{O}^- > \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- > (\text{CH}_3)_2\text{CHO}^- > (\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$

在质子溶剂中，一般常见的亲核试剂的亲核能力的次序是：



4. 溶剂极性的影响

溶剂对亲核取代反应的影响也随不同的反应历程而异。

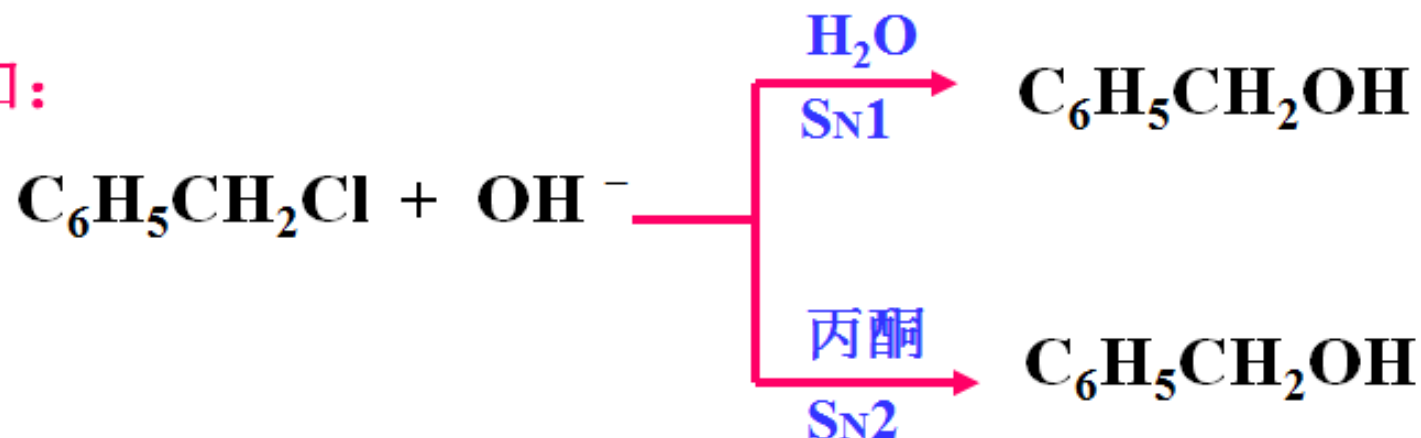
在 S_N1 反应中——从反应物至碳正离子的变化过程中,正负电荷集中,使体系极性增强.所以极性溶剂有利于稳定它们的过渡态,降低活化能,使反应速度加快。



在 S_N2 反应中——增加溶剂的极性,对 S_N2 反应并没有利。



如:



小结:

极性溶剂对 S_N1 有利;
非极性溶剂对 S_N2 有利。

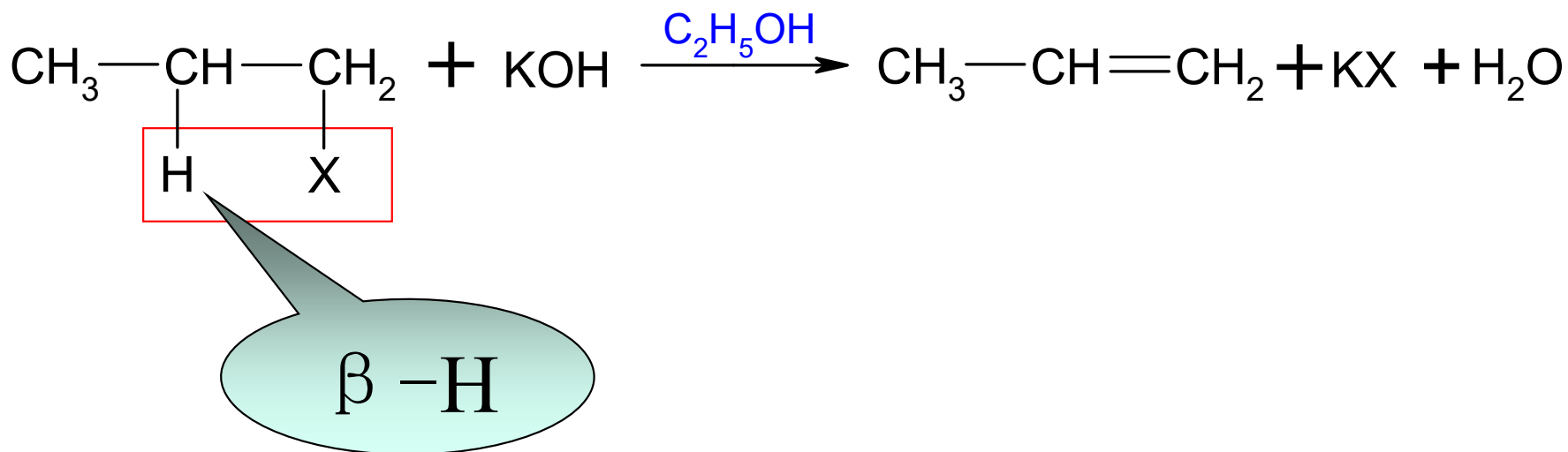
影响亲核取代反应的诸因素的综合分析

	S_N2 反应	S_N1 反应
烷基结构	$R-CH_2X$	R_3C-X
离去基团	——	离去基团容易离去
试剂	试剂亲核性强且浓度高	——
溶剂	溶剂极性小	溶剂极性高

消除反应

(1) 卤代烷消除反应及查依采夫规则

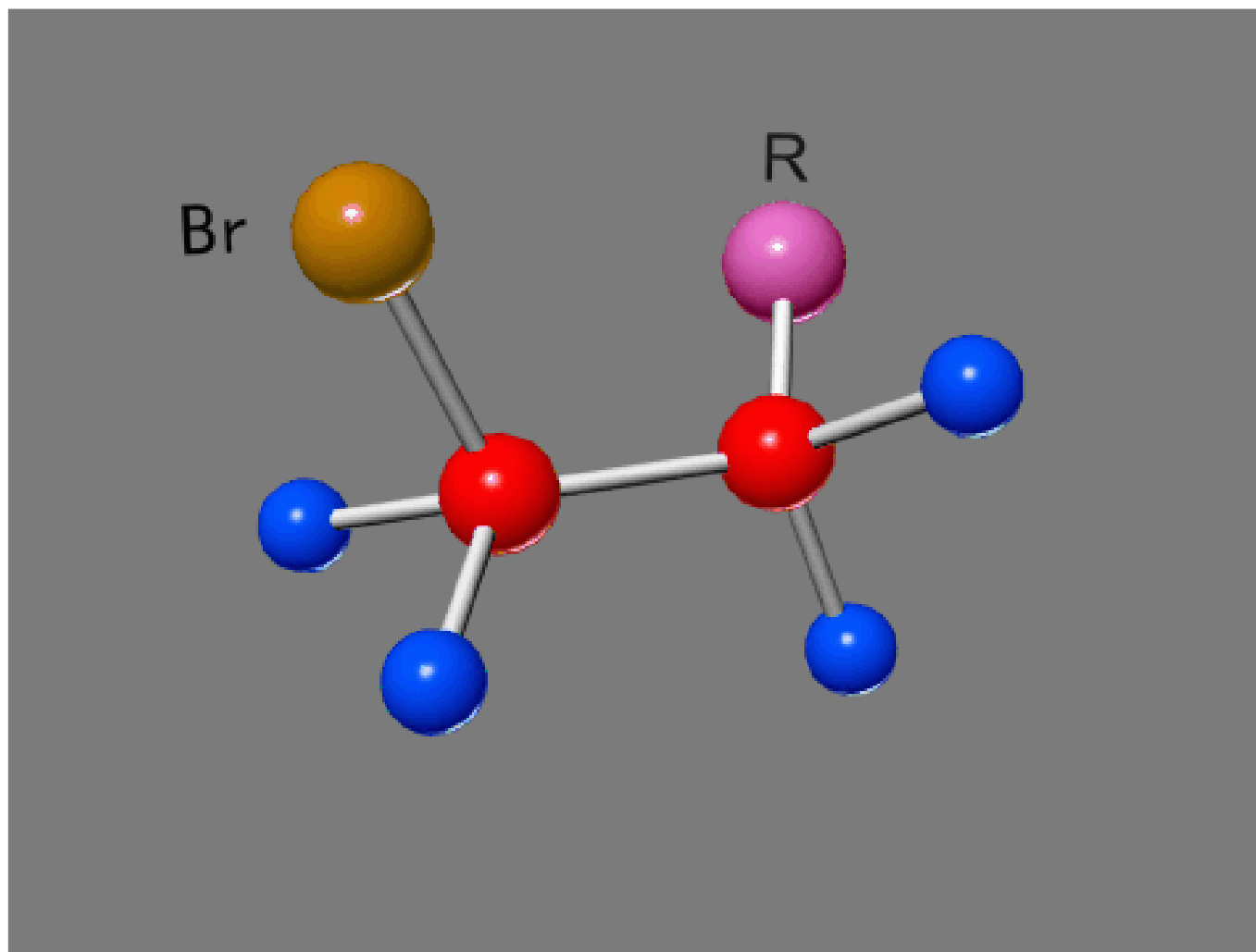
卤代烷与强碱的醇溶液共热，脱去卤原子和相邻碳上的氢原子（ β -H）生成烯烃。这种分子中失去一个简单分子形成不饱和键的反应称为**消除反应** (Elimination Reaction)，用**E**表示。消除反应是制备烯烃的重要方法。



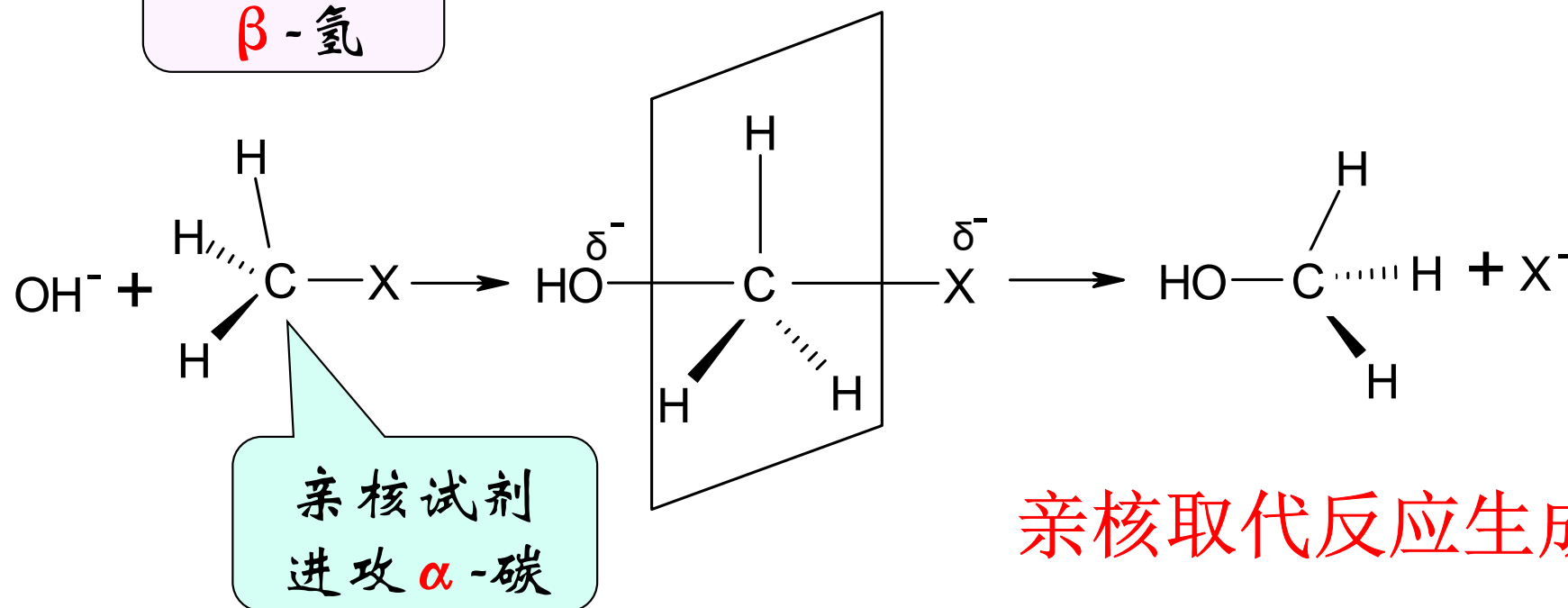
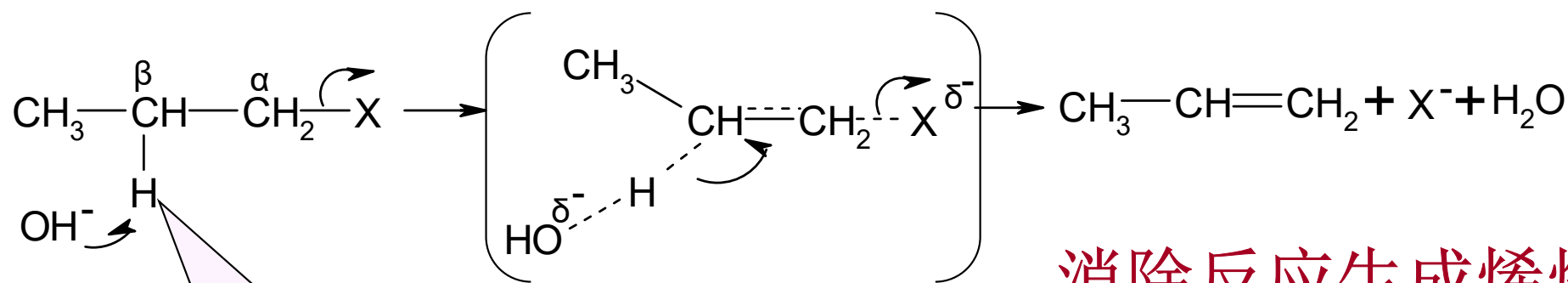
(2) 双分子消除历程(E2)

E2与 S_N2 反应历程很相似，不同的是 S_N2 反应中试剂进攻的是 α -碳原子，而在E2反应中试剂进攻的是 β -氢原子，使其以质子形式离去，同时卤素带着一对电子离去而生成烯烃。反应是一步完成的，反应速率与卤代烷的浓度及亲核试剂的浓度都成正比。

双分子消除历程(E2)



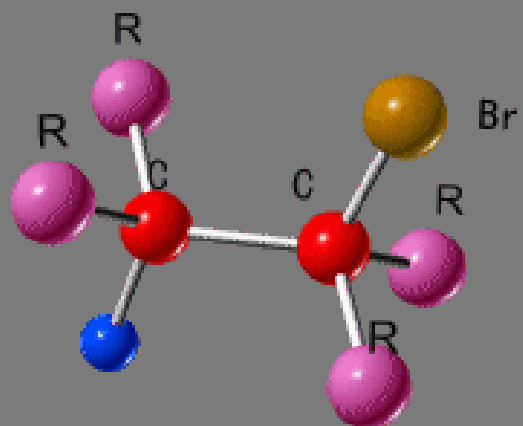
E2与S_N2比较



(3) 单分子消除历程(E1)

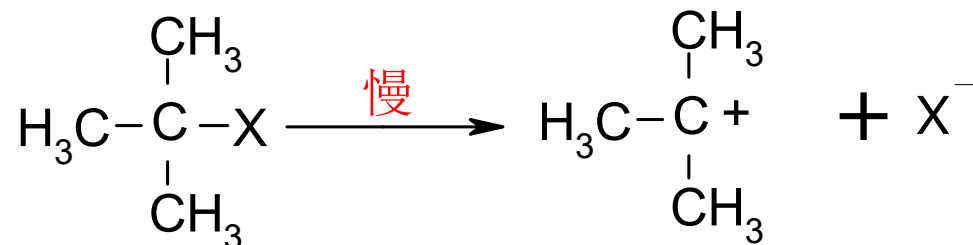
E1与 S_N1 反应有相似历程，区别在于第二步，不是正碳离子与亲核试剂结合生成取代产物，而是正碳离子脱去 β -氢原子生成消除产物。反应速率只和卤代烷的浓度有关。

单分子消除历程 (E1)



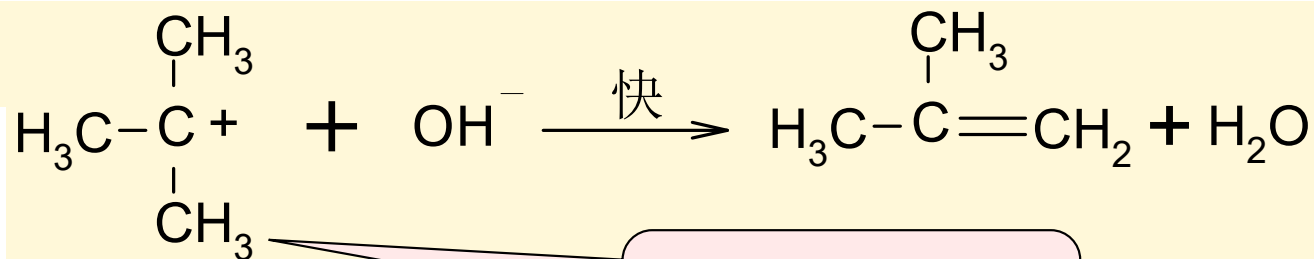
E1与S_N1比较

第一步



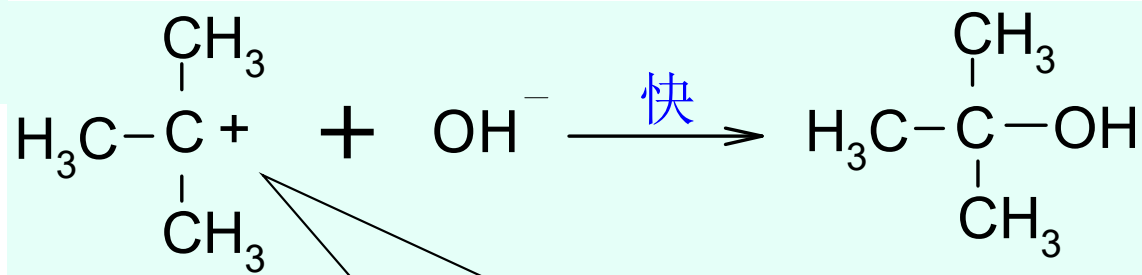
第二步

消除反应



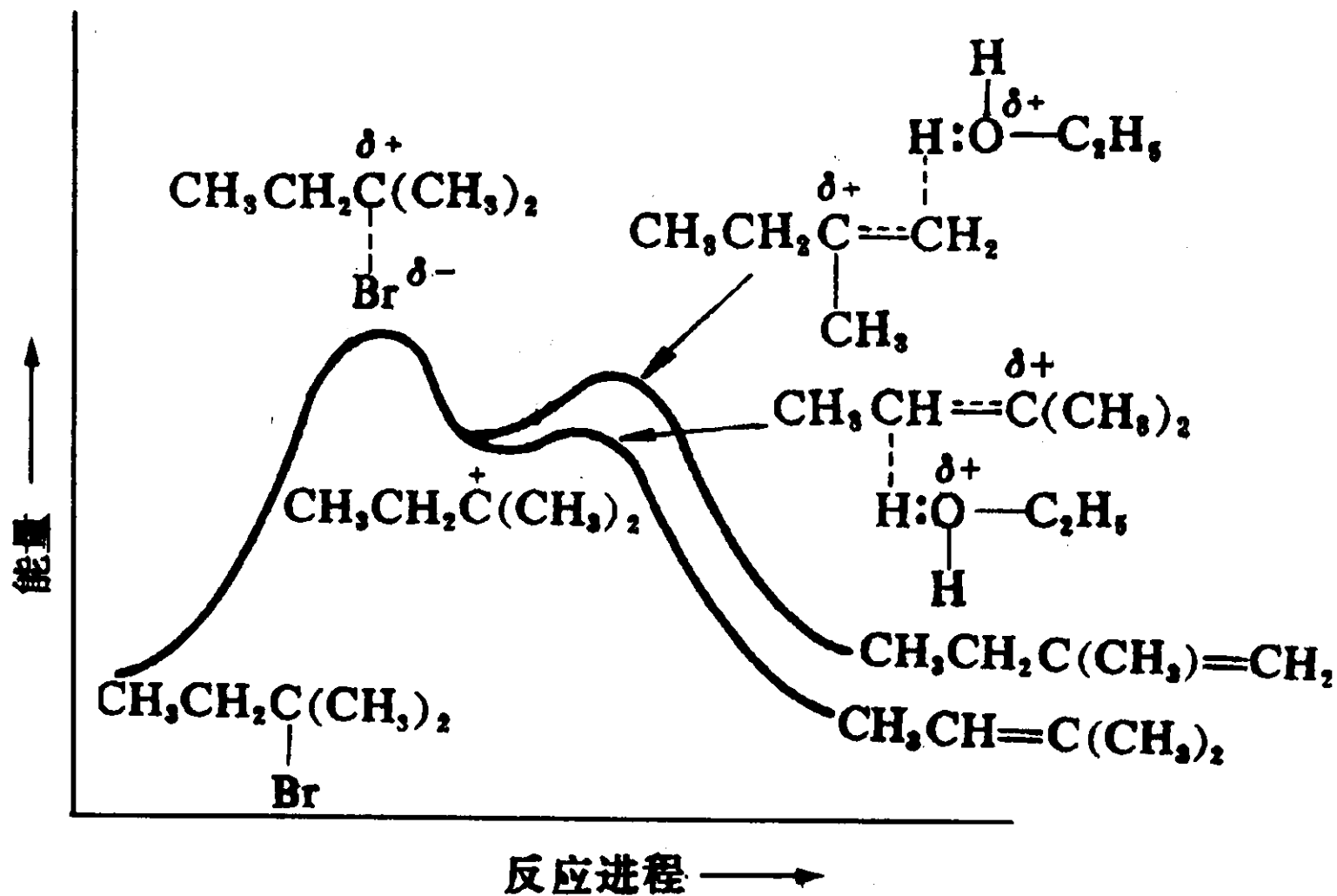
脱去 β-氢原子
生成烯烃

亲核取代反应



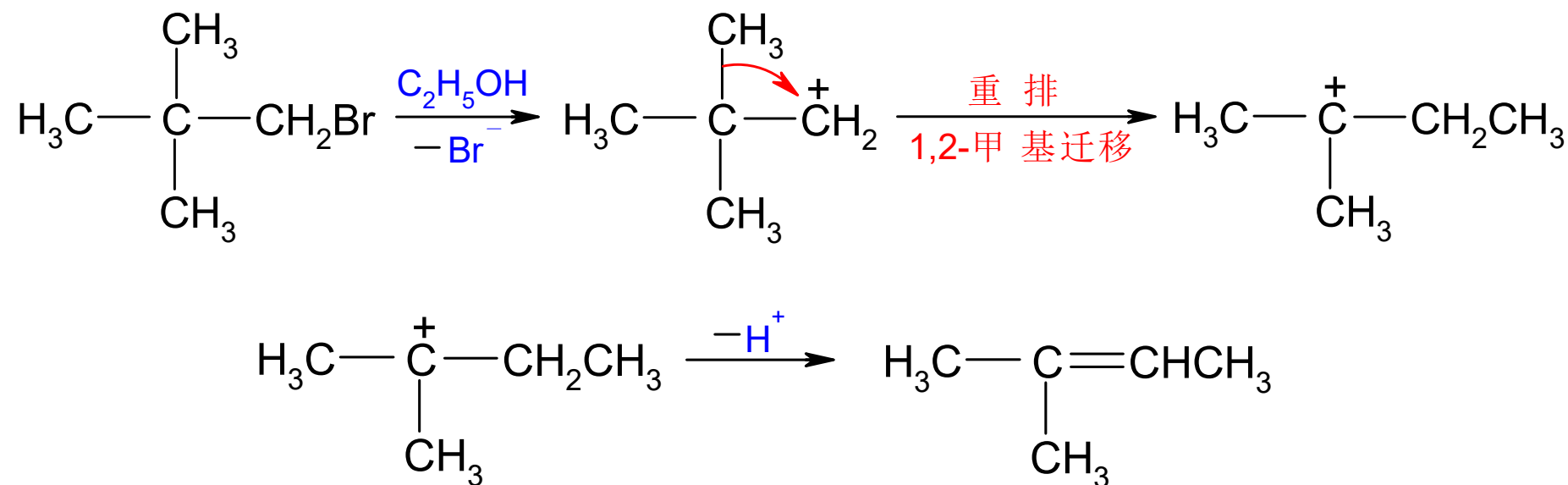
与亲核试剂结合生
成取代产物

E1反应进程能量变化图



正碳离子重排

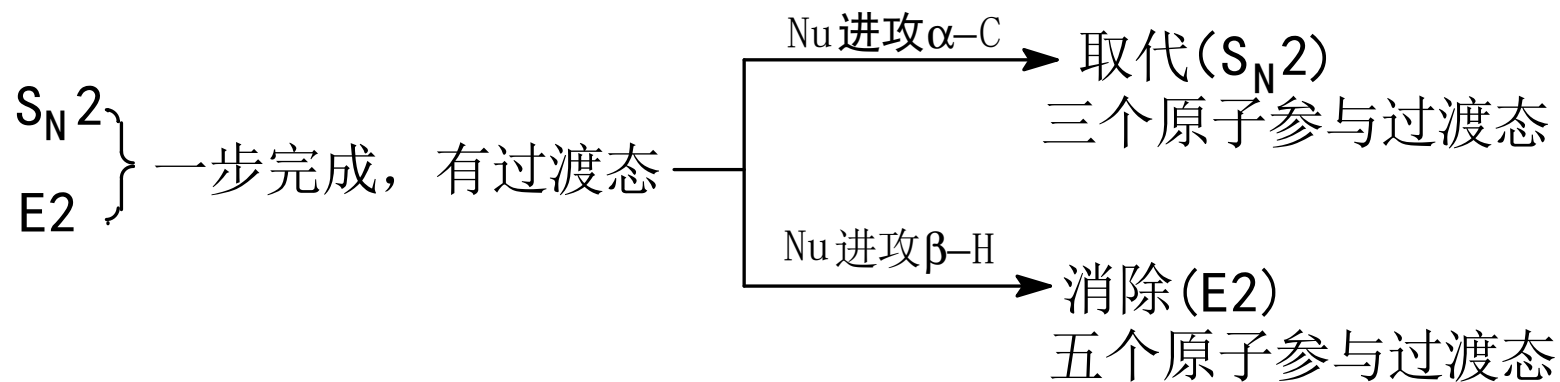
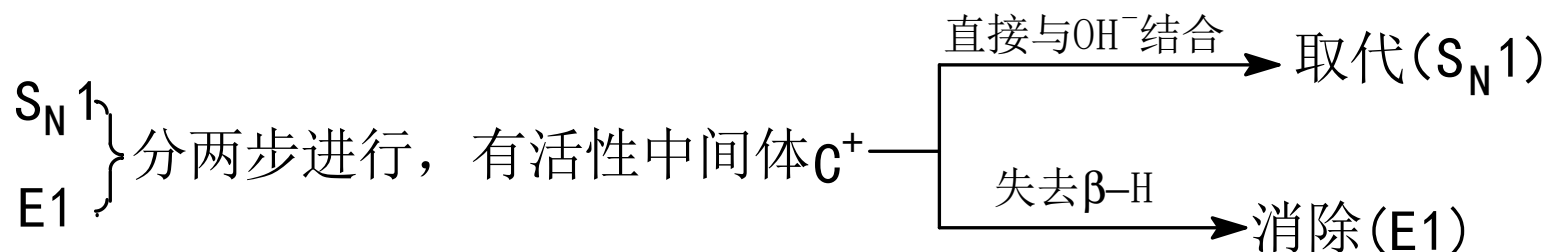
E1或**S_N1**反应中生成的正碳离子还可以发生重排而转变为更稳定的正碳离子，然后再消除质子或与亲核试剂作用。



重排反应是**E1**或**S_N1**反应历程的标志。

(4) 影响消除和取代反应的因素

消除反应与取代反应都在碱性条件下进行，相互竞争。





影响 S_N 和 E 反应的因素

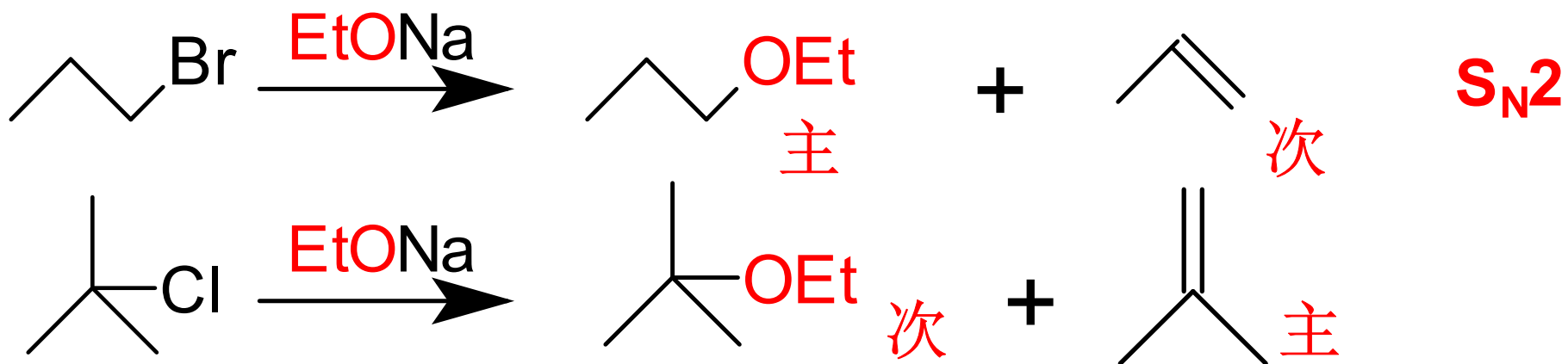
经研究，影响 S_N 反应和 E 反应主要有以下三个方面：

- 卤烷的结构
- 进攻试剂
- 反应温度



(1) 卤烷结构对反应的影响

- ① 卤原子所连 α -C上空间阻碍越大，发生 S_N2 反应越困难、 $E2$ 反应则较易发生。
- ② 卤原子所连 α -C上空间阻碍越小，发生 S_N2 反应越容易、 $E2$ 反应则较困难（ β -H）。
- ③ 叔卤烷易生成稳定的 C^+ 离子，在一般条件下（非强碱性条件） S_N1 、 $E1$ 同时发生，当叔卤烷 β -H多（含较多支链），则 $E1$ 反应容易发生。





(2)试剂的碱性

- 一般来说，试剂碱性强，较易发生E反应；试剂碱性弱、浓度低，易发生S_N2反应。

- 试剂碱性的强弱：



- E反应用KOH或NaOH/醇溶液，
S_N反应用NaOH/H₂O



(3) 反应温度

一般来讲，温度较高时总是有利于E反应，
不利于S_N反应，温度较低时则正相反。

6.6 重要的卤烃

- 卤烃的应用十分广泛，主要有以下几个方面：
 - 1. 常用作有机溶剂、萃取剂和干洗剂。
 - 2. 是重要的化工原料 氯乙烯（毒）制聚氯乙烯
 - 常用以下两种方法制氯乙烯
 - ① 乙炔法
 - $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$
 - ② 乙烯法
 - $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$
 - 聚氯乙烯有毒，不能用作餐具和食品包装袋。

重要的卤烃

■ 3. 麻醉剂、止痛剂

- 常见的麻醉剂、止痛剂有 CHCl_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 、 $\text{CHClBr}-\text{CF}_3$ (1,1,1-三氟-2-氯-2-溴乙烷)
- ① 氯仿 可损害人的内脏器官，现用 $\text{CHClBr}-\text{CF}_3$ 代替氯仿。氯仿见光易分解成剧毒的光气（化学毒剂，碳酰氯）。
- $\text{CHCl}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{COCl}_2(\text{光气}) + \text{HCl}$
- 为避免光气的产生，常在氯仿中加入1%的乙醇以使光气变成无毒物质——碳酸二乙酯。
- $\text{COCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (无毒)

重要的卤烃

- ② 氯乙烷 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) 沸点 12.2°C ，常温下是气体，加压后液化，装入容器中，气化后对伤口起冷却、止血、局部麻醉的作用，在运动场上常用于小型伤口的紧急处理。
- 4. 致冷剂 (Frien, 多氟代卤烃, 沸点较低)
- 致冷剂要求无毒、无腐、化学性质稳定。氟利昂系列致冷剂致冷快，但对大气臭氧层有损害。
- 氟利昂的表示方法: $\text{F} \text{ x } \text{x} \text{ x} \longrightarrow \text{F}$

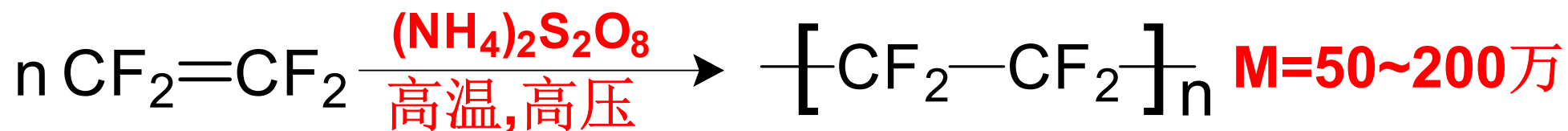
$\text{C}-1$

$\text{H}+1$

重要的卤烃

■ 5. 高性能塑料

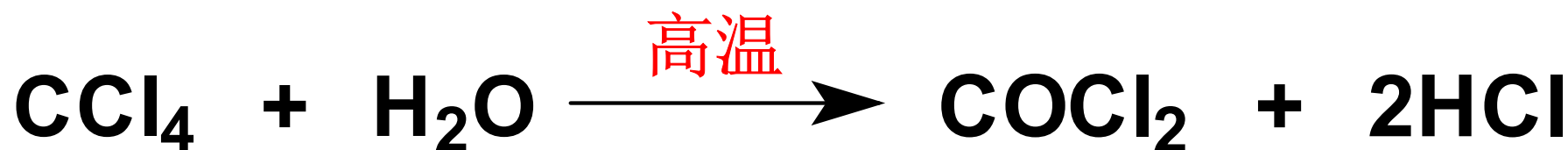
■ 聚四氟乙烯、塑料王、商品名特氟隆



- 白色晶体，耐热、冷、酸、碱。—269~250℃，415℃开始分解，HF（可腐蚀玻璃）、王水（可溶解铂）都无法溶解聚四氟乙烯，其机械加工性、电绝缘性极好，多用于制精密仪器、仪表的绝缘件。

重要的卤烃

- **6. 灭火剂** 常用四氯化碳、氯溴甲烷等
- **CCl_4** 无色液体，沸点低 16.5°C ， $d=1.594$ ，蒸气密度 $>$ 空气，不能燃烧。
- **主要用于：** 油类、电器、图书资料等火灾的扑救。
- **缺点：** 高温下遇水形成剧毒光气，某些金属可催化 $\text{CCl}_4 \rightarrow$ 光气，另外 $\text{CCl}_4 \rightarrow$ 遇到燃烧的金属钠会发生爆炸。





6.7 小结

- 一、卤炔的命名 *****
- 二、卤炔的制法 *****
- 三、卤炔的化学性质 *****
 - 1. 亲核取代反应 (S_N) *****
 - ① 水解 ② 醇解 ③ 氨解 ④ 氰解
 - ⑤ $AgNO_3$ (鉴别, 氯苯及氯乙烯)
 - ⑥ 由炔钠制高级炔

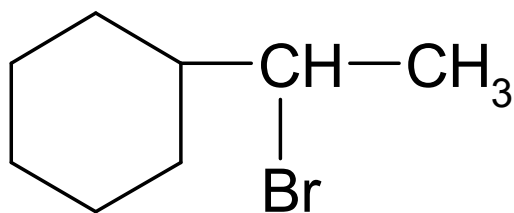


小结

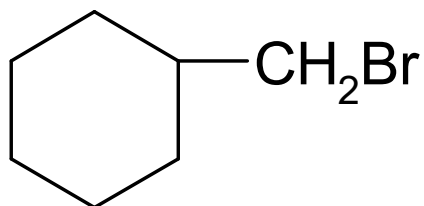
- 2. 消除反应 (E) *****
 - ① 消除反应条件 (与 S_N 是竞争反应)
 - ② 扎伊采夫 (Saytzeff) 规则
- 3. 与活泼金属的反应 *****
 - ① Li、Na制烷烃 (Wurtz反应) ****
 - ② Mg (Grignard试剂) *****
- 4. S_N 、E机理 (S_N1 、 S_N2 特点及判断)
- 5. 重要卤烃

课堂练习

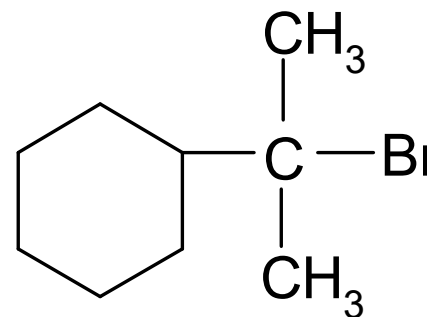
1. 请比较下列各组化合物进行 S_N1 反应时的速率



②



③



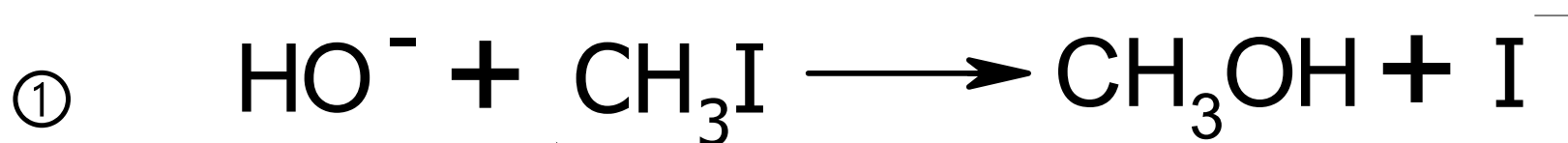
①

2. 卤代烃与氢氧化钠在水与乙醇的混合物中进行反应，指出下列哪些属于 S_N2 机理，哪些属于 S_N1 机理。

- (1) 产物的构型完全转变； S_N2
 - (2) 碱浓度增加，反应速率加快； S_N2
 - (3) 叔卤代烃的反应速率大于仲卤代烷的反应速率；
 - (4) 增加溶剂的含水量，反应速率明显加快。 S_N1
- S_N1

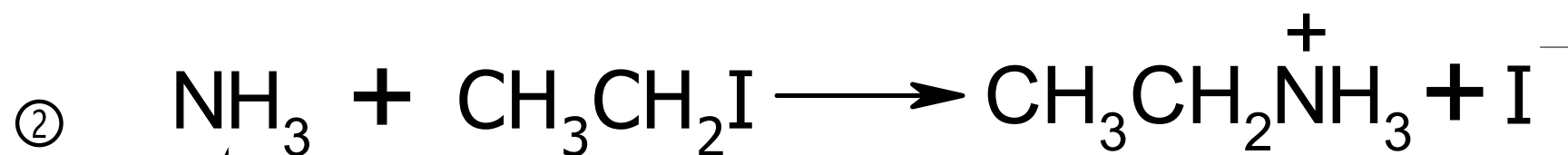
课堂练习：

3. 推测下列亲核取代反应主要是按 S_N1 还是按 S_N2 历程进行？



空间位阻小

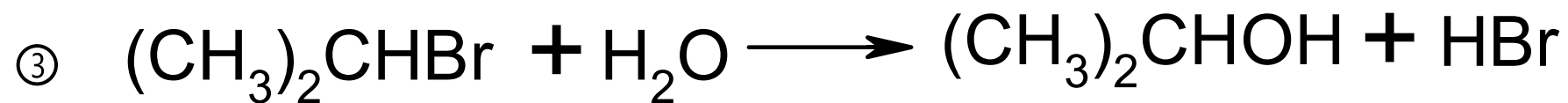
SN2



较强的亲
核试剂

空间位阻小

SN2

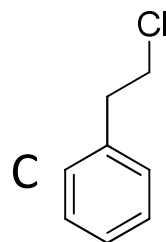
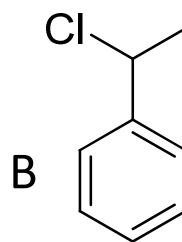
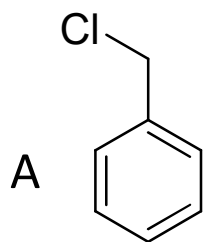


亲核性弱，
极性大

SN1

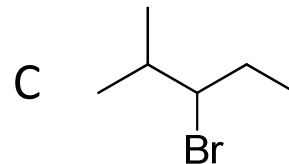
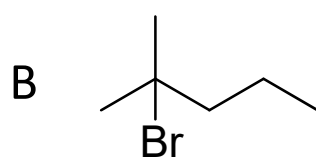
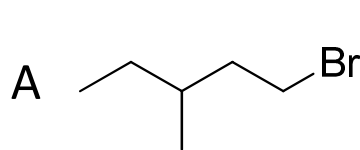
四、请比较下列各组化合物进行 S_N2 反应时的反应速率和进行 S_N1 反应时的反应速率，简单阐明速率快慢的依据（8分，每题4分）

(1) 苄基氯（苯甲基氯）， α -苯基氯乙烷， β -苯基氯乙烷



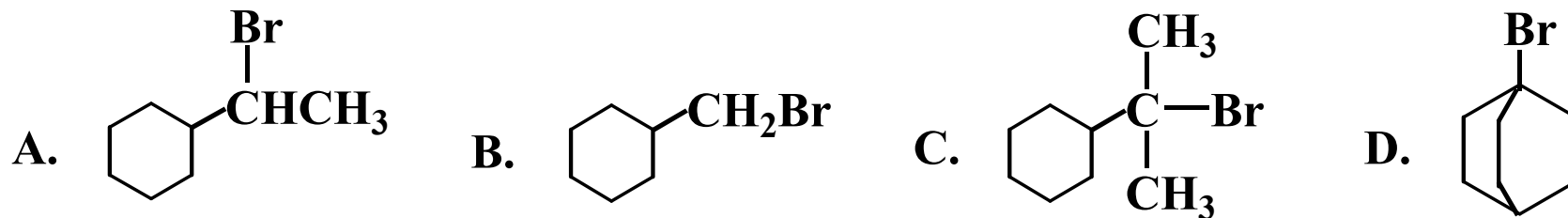
S_N2 : $C > A > B$ S_N1 : $C < A < B$

(2) 3-甲基-1-溴戊烷，2-甲基-2-溴戊烷，2-甲基-3-溴戊烷



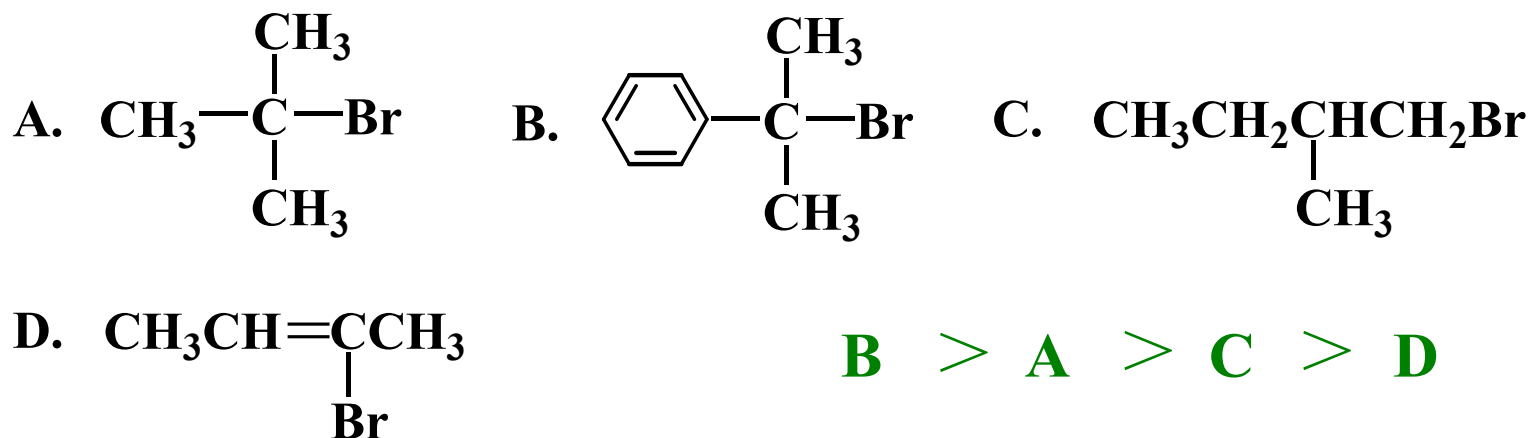
S_N2 : $A > C > B$ S_N1 : $A < C < B$

5. 按 S_N2 反应由易到难排列成序:



B > A > C > D

6. 按 $E1$ 反应从易到难排列成序:

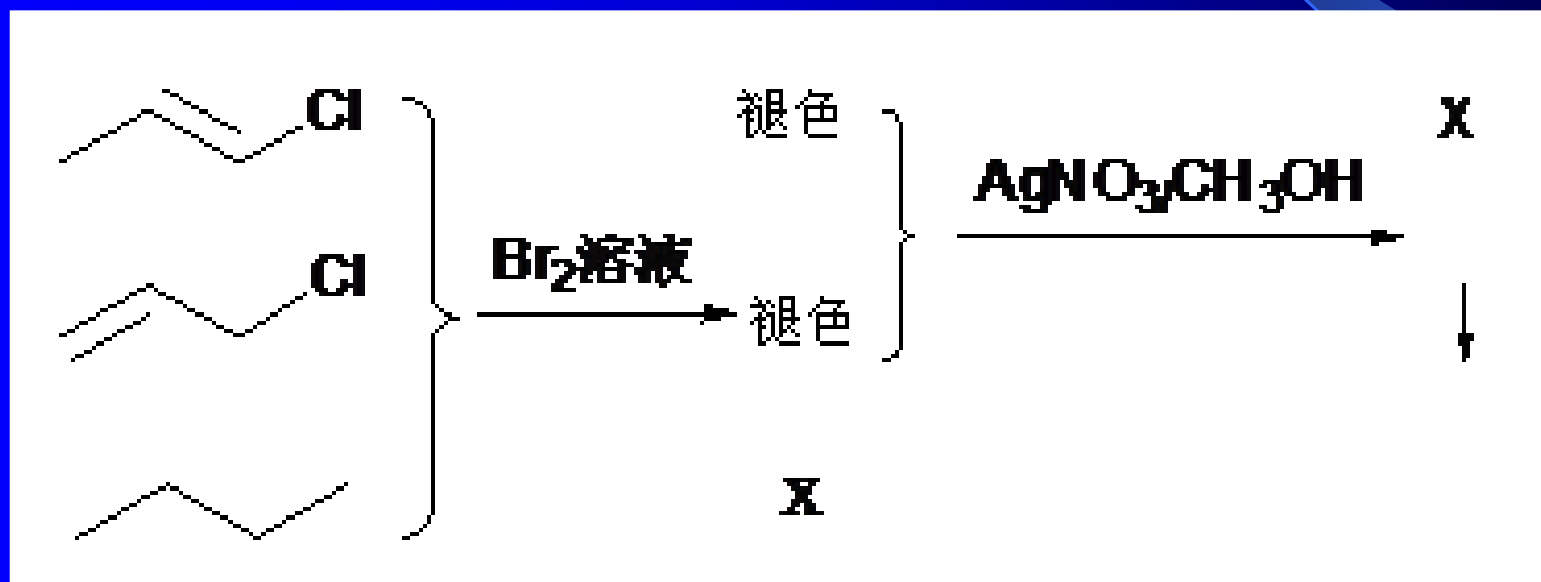
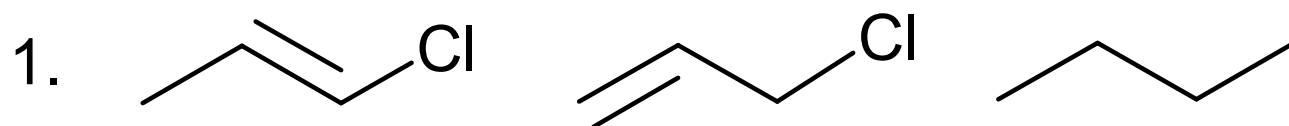


B > A > C > D

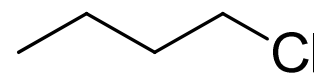
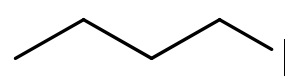
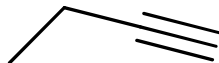
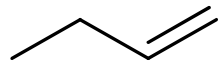
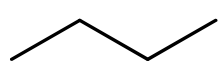
7. 按亲核能力由强到弱排列成序: **C > B > A > D**



四、用化学方法鉴别下列各组化合物



用化学方法鉴别下列化合物:



(1) 取5支洁净试管，分别加入上述五种化合物，滴加溴水，使溴水褪色的为，另外三种化合物不能使溴水褪色。

(2) 另取2支洁净试管，分别加入能使溴水褪色的两种化合物，滴加银氨溶液，产生白色沉淀的为，不产生沉淀的为。

(3) 另取3支洁净试管，分别加入不能使溴水褪色的3种化合物，滴加 AgNO_3 的乙醇溶液，立即产生黄色沉淀的为，温热几分钟后才产生白色沉淀的是，一直不产生沉淀的是。