

## 第九章 卤代烃 (alkyl halides)

卤代烃，**R-H**中的**H**被**X**取代的化合物，**RX**，  
**X**是官能团，氟代烃性质特殊，**X=Cl, Br, I**

- 
- 一. 卤代烃的分类和同分异构
  - 二. 结构和物理性质
  - 三. 化学性质
  - 四. 亲核取代反应机理
  - 五. 芳环上的亲核取代
  - 六. 消除反应 (**Elimination reaction**)的机理
  - 六. 亲核取代与消除反应的竞争
  - 七. 卤代烷的合成
-

# 一. 卤代烃的分类和同分异构

## 1. 分类

按烃基结构不同 { 饱和卤代烃:  $RCH_2X$   
不饱和卤代烃:  $RCH=CHX$ ,  $CH_2=CHCH_2X$   
卤代芳烃:  $PhX$

按与X相连的C的不同 { 一级卤代烃:  $RCH_2X$   
二级卤代烃:  $R_2CHX$   
三级卤代烃:  $R_3CX$

按分子中所含卤原子数目 { 一卤代烃:  $CH_3Cl$   
二卤代烃:  $CH_2Cl_2$   
多卤代烃:  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$

## 2. 同分异构体

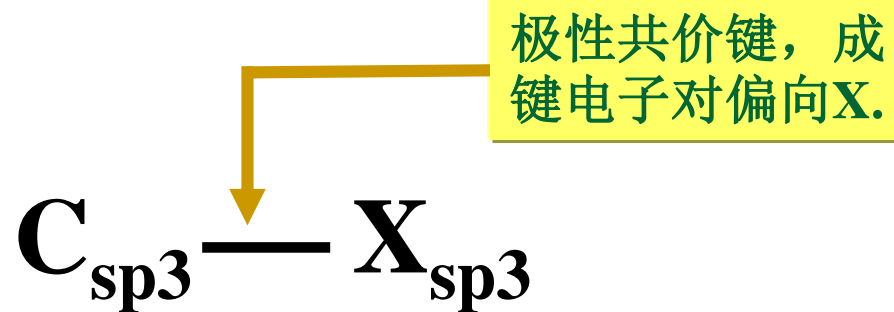


位置异构

位置异构

碳架异构

## 二. 结构和物理性质



极性：C—Cl > C—Br > C—I

**溶解度：**所有的卤代烃均不溶于水。

**密度：**一氟代烃、一氯代烃的密度小于1，  
其它卤代烃的密度大于1。

**沸点：**RX的沸点比同碳数的烷烃高（偶极-偶极作用）

烃基相同时，沸点  $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl} > \text{RF}$

同分异构体中，一般直链分子沸点高于带支链分子的沸点。

常温下，除 $\text{CH}_3\text{F}$ ， $\text{CH}_3\text{Cl}$ ， $\text{CH}_3\text{Br}$ ， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ ， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 是气体外，常见的卤代烃均是液体。

**可极化性**：一个极性分子在外界电场作用下，分子电荷分布可产生相应的变化，这种变化能力称为可极化性。

**影响可极化性的因素**：

- ◆ 原子核对电子控制弱，可极化性大。故同一族由上至下原子半径增大，原子核对电子的束缚减弱，可极化性增大。同一周期由左至右可极化性减小。
- ◆ 孤电子对比成键电子对可极化性大。
- ◆ 弱键比强键可极化性大。
- ◆ 处于离域状态时比处于定域状态时可极化性增大。

卤代烷可极化性次序为： **$RI > RBr > RCl > RF$**

可极化性大的分子，反应活性高（排序） **$RI > RBr > RCl > RF$**

---

光谱性质:

**IR:** C-X伸缩振动吸收峰位置随卤素原子量的增加而减小;

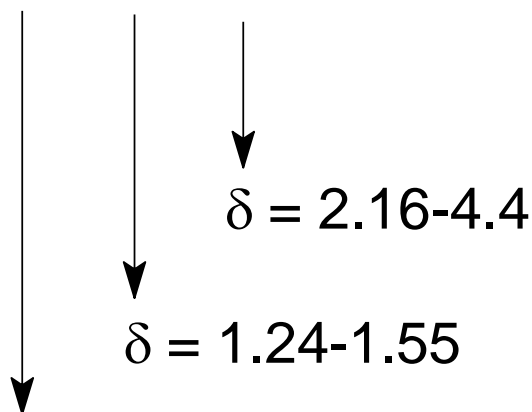
$$\nu_{\text{C-F}} \quad 1000-1350 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C-Cl}} \quad 700-750 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C-Br}} \quad 500-700 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C-I}} \quad 485-610 \text{ cm}^{-1}$$

**$^1\text{H}$ NMR:**  $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$



$\delta = 1.03-1.08$  (隔三个碳以后, 基本无变化)

### 三. 化学性质

#### 1. 卤代烃反应活性的一般规律

##### ①不同种类卤素的影响

C-X键异裂的难易决定于键的极性和可极化性。

极性： $\text{C-Cl} > \text{C-Br} > \text{C-I}$

可极化性： $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$

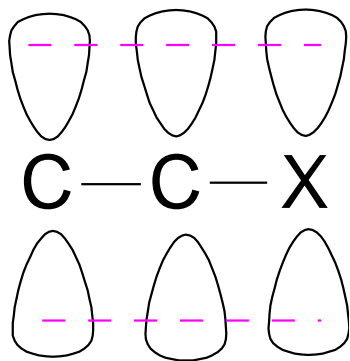
**RX**相对活性是两种影响的综合结果，键的可极化性起主导，

故三种卤代烃的相对活性： $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$

## ② 烃基结构的影响

相对活性:

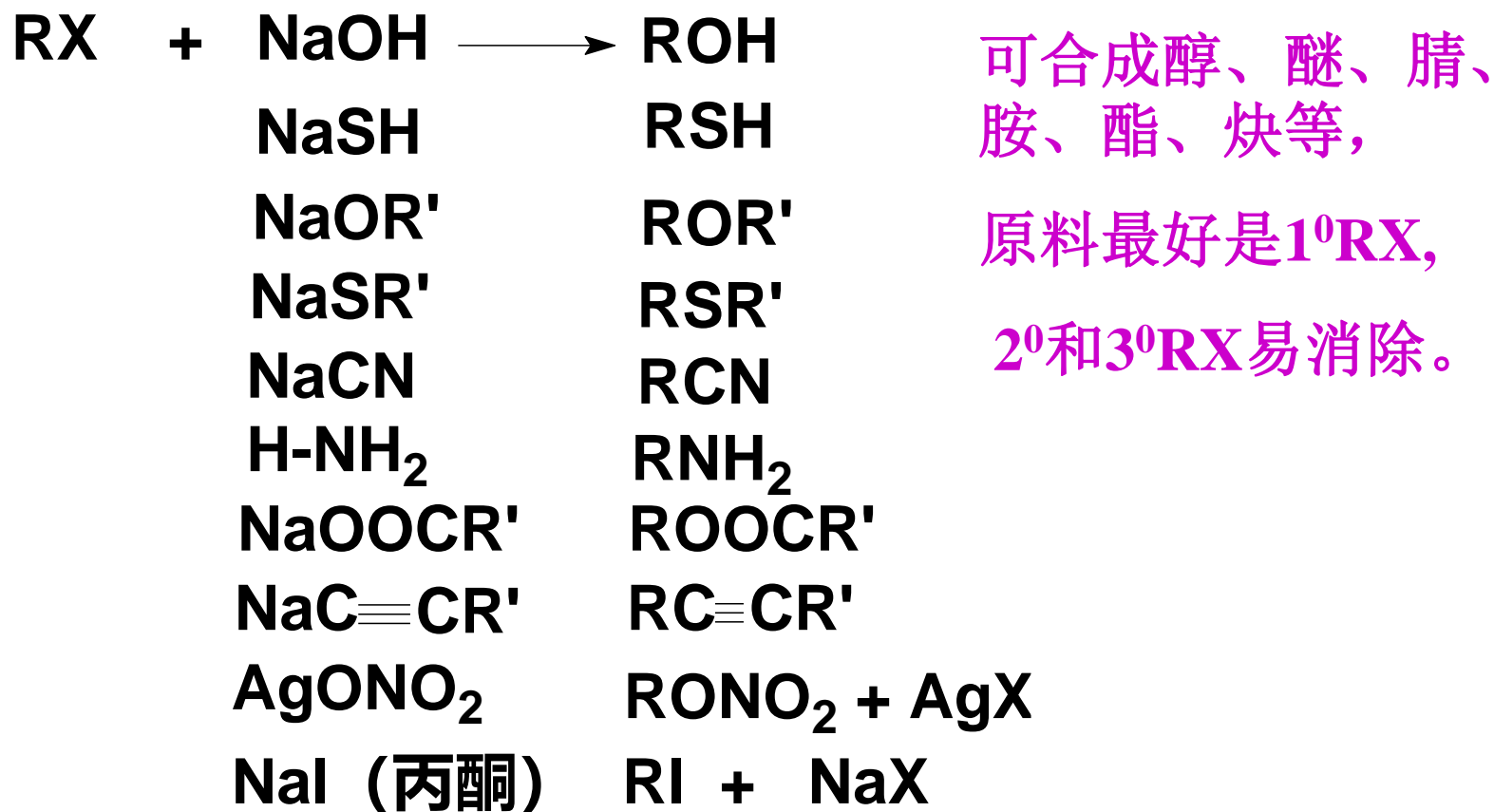
烯丙型 ( $\text{PhCH}_2\text{X}$ ) > 一般型 > 乙烯型



**X**直接与双键相连，它的未共用电子对可以和双键  $\pi$  电子发生共轭 ( $p-\pi$ )，使结合的较牢固的**C-X**之间除了  $\sigma$  键作用以外，还有部分  $\pi$  键的作用，所以**C-X**不易断裂，反应活性低。

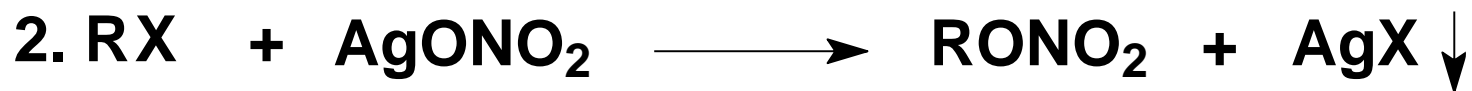
## 2. 取代反应(substitution reaction)

C-X是极性共价键, C上带部分正电荷, 易受到亲核试剂的进攻, X带着一对电子离开, 叫亲核取代反应

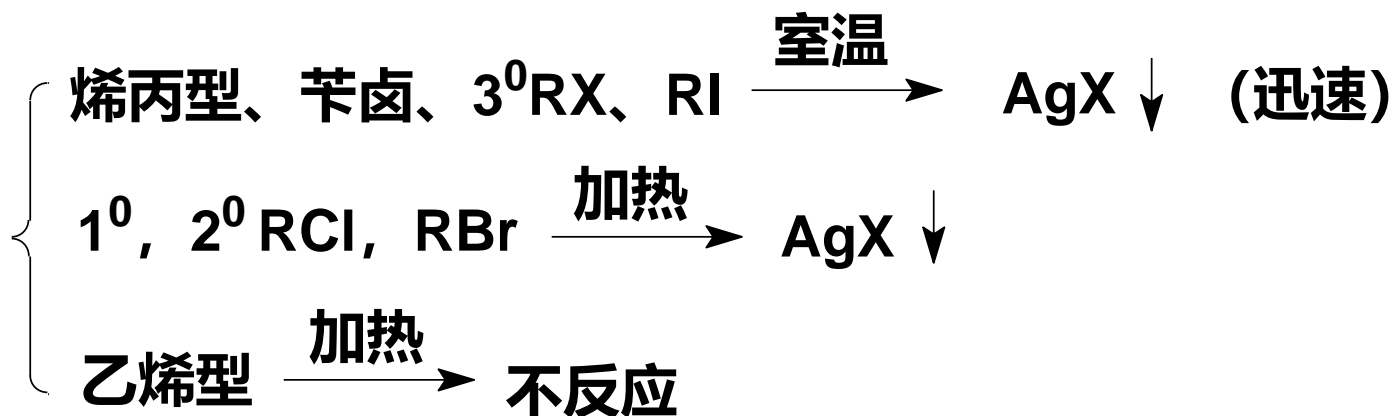


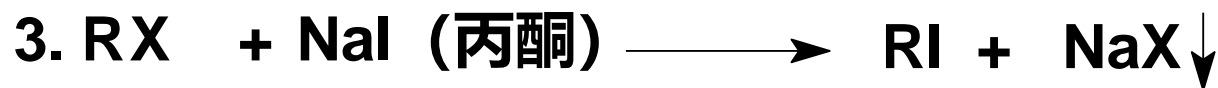


乙烯型卤代烃不反应



此反应生成AgX沉淀, 可用来鉴别卤代烃:





$X=Cl, Br$  (卤素交换反应)

这是一个可逆反应，选用丙酮为溶剂，可使反应进行到底，因为  $NaI$  在丙酮中溶解度较大，而  $NaCl, NaBr$  不溶于丙酮，沉淀下来，这是一种很方便的由  $RCl, RBr$  制备  $RI$  的方法，产率高，操作简便。

### 3. 消除反应 (Elimination reaction)

可以脱去  $\text{HX}$  或  $\text{X}_2$ 。

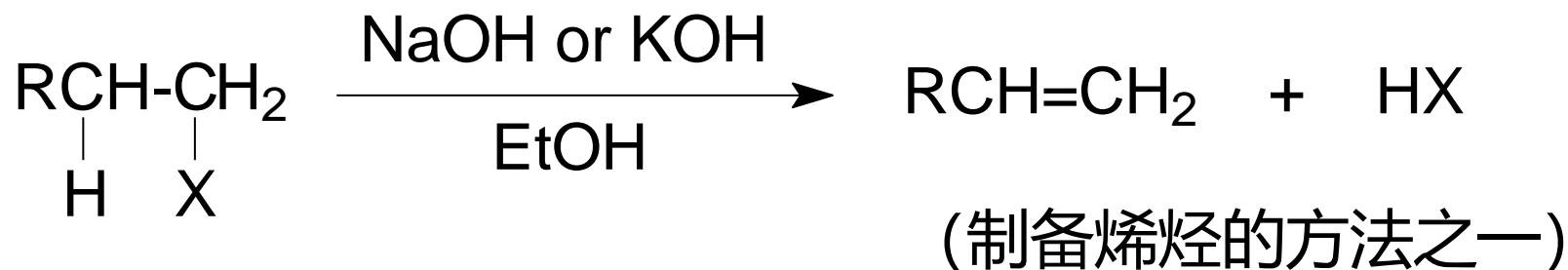
#### (1) 脱 $\text{HX}$

脱 $\text{HX}$ 的反应中有两种消除方式： $\beta$ -消除和 $\alpha$ -消除

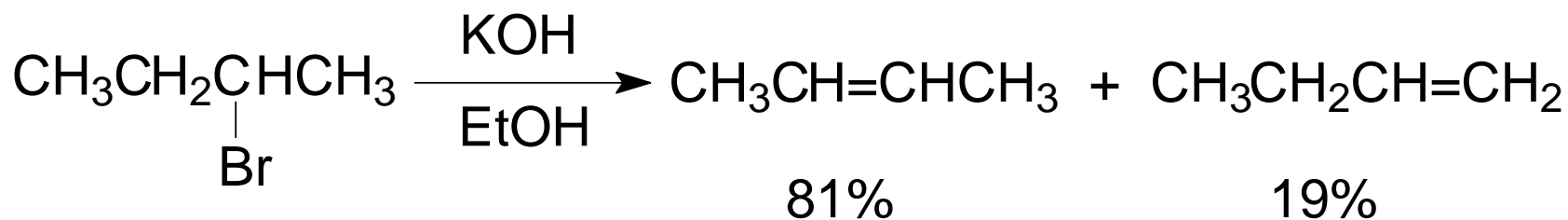
$\beta$ -消除指 $\text{X}$ 与 $\beta$ - $\text{H}$ 共同脱掉生成烯烃或炔烃，常见消除。

$\alpha$ -消除指 $\text{X}$ 与 $\alpha$ - $\text{H}$ 共同脱掉生成卡宾 (carbene) 。

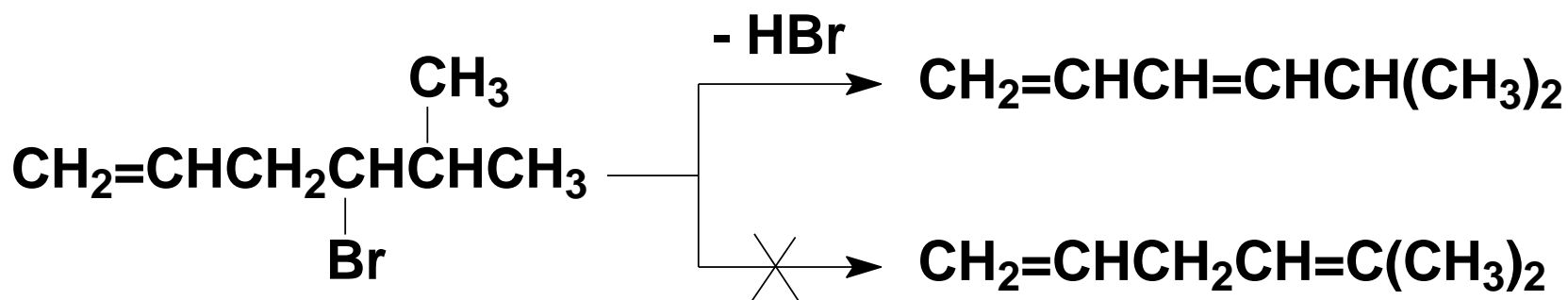
## ① β-消除



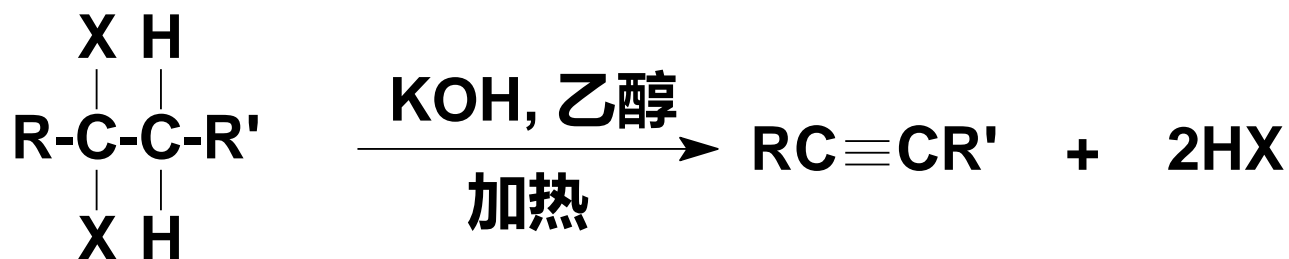
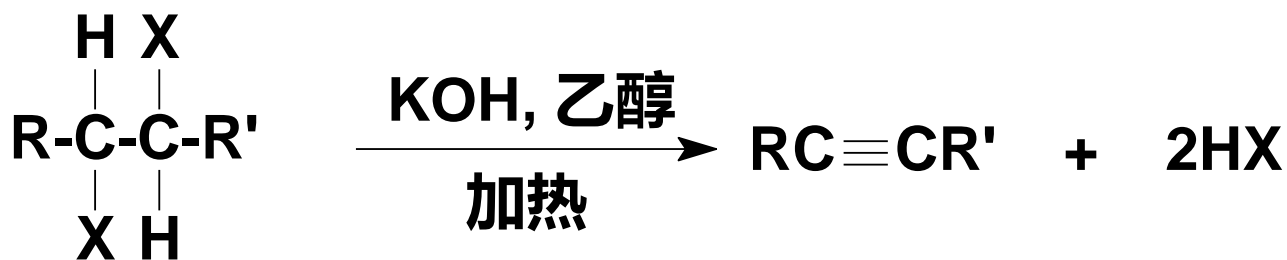
当有多种β-H时，消除方向遵循扎依柴夫规则，即X总是优先与含H较少的β-C上的H一起消除，生成双键上取代基较多的产物。



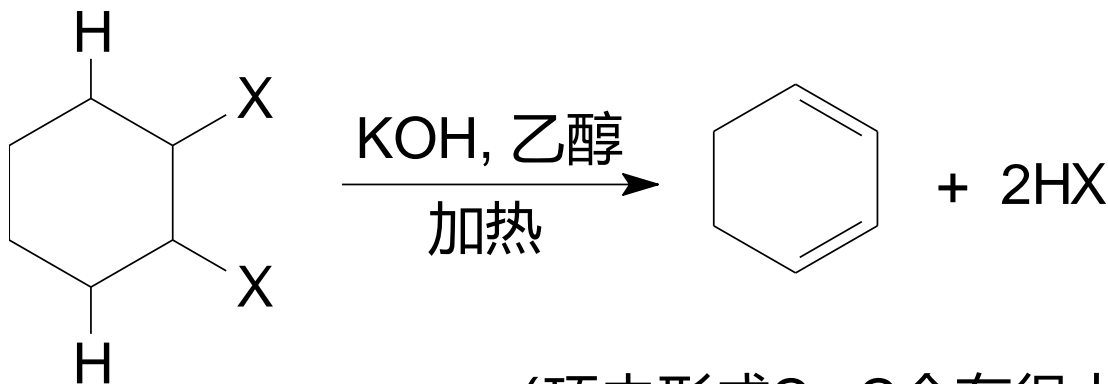
卤代烯烃脱HX时，倾向于生成稳定的共轭二烯



邻二卤代物或胞二卤代物在KOH（乙醇）溶液中加热可脱掉2HX，生成炔烃。



脂环烃二卤代物脱HX则主要生成共轭二烯

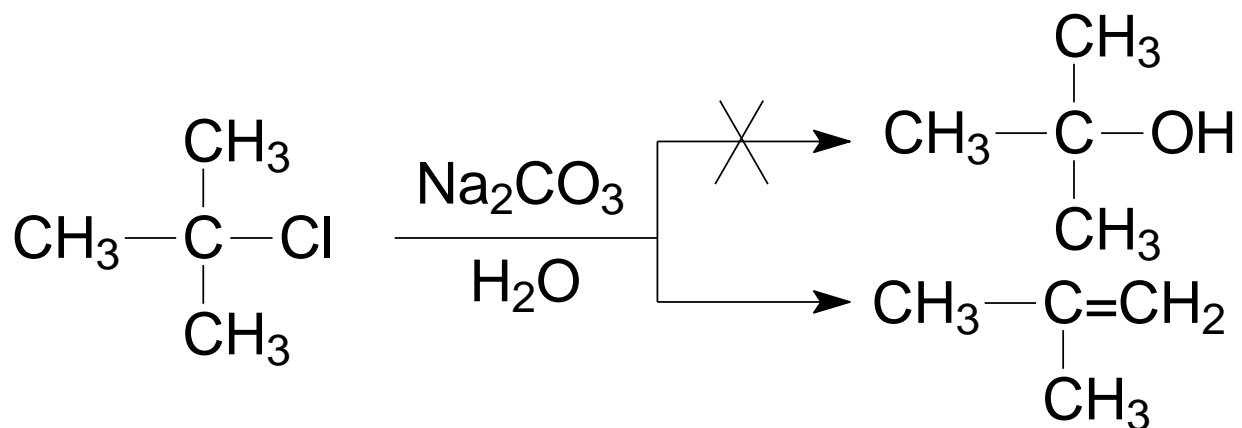


(环内形成C≡C会有很大的张力)

乙烯型的卤代烃脱  $\text{HX}$  比较困难，如用更强的碱（如  $\text{NaNH}_2$ ），则效果更好。



在卤代烃中，叔卤的消除活性很高，非常容易发生消除，在碱性条件下，主要生成消除产物。



## ② $\alpha$ -消除



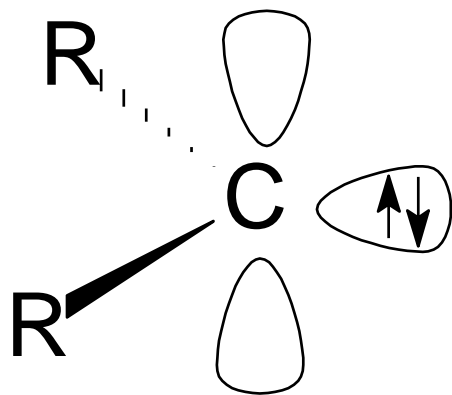
( $\text{:CH}_2$ ,  $\text{:CHCl}$ ,  $\text{:CR}_2$ 等都是)

只有 $\alpha$ -H具有足够的活性时才会发生这种消除，由于卤素的吸电子作用，使氢具有较强的酸性。

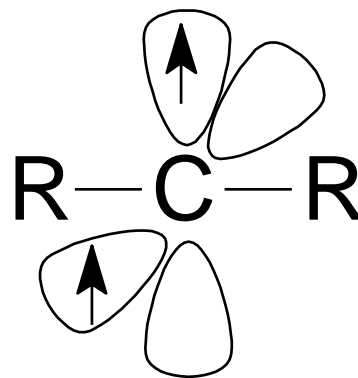
**卡宾**中心碳外层只有6e，除了与两个R结合外，还剩下两个未成键电子，光谱研究表明具有两种状态。

一种是两个未成键电子占据同一轨道，彼此自旋方向相反，总的自旋数为零，称为单线态；

另一种是两个未成键电子分别占据两个相互垂直的p轨道中，它们的自旋方向可以相反，也可以相同，它们的总自旋数为三，故称为三线态。

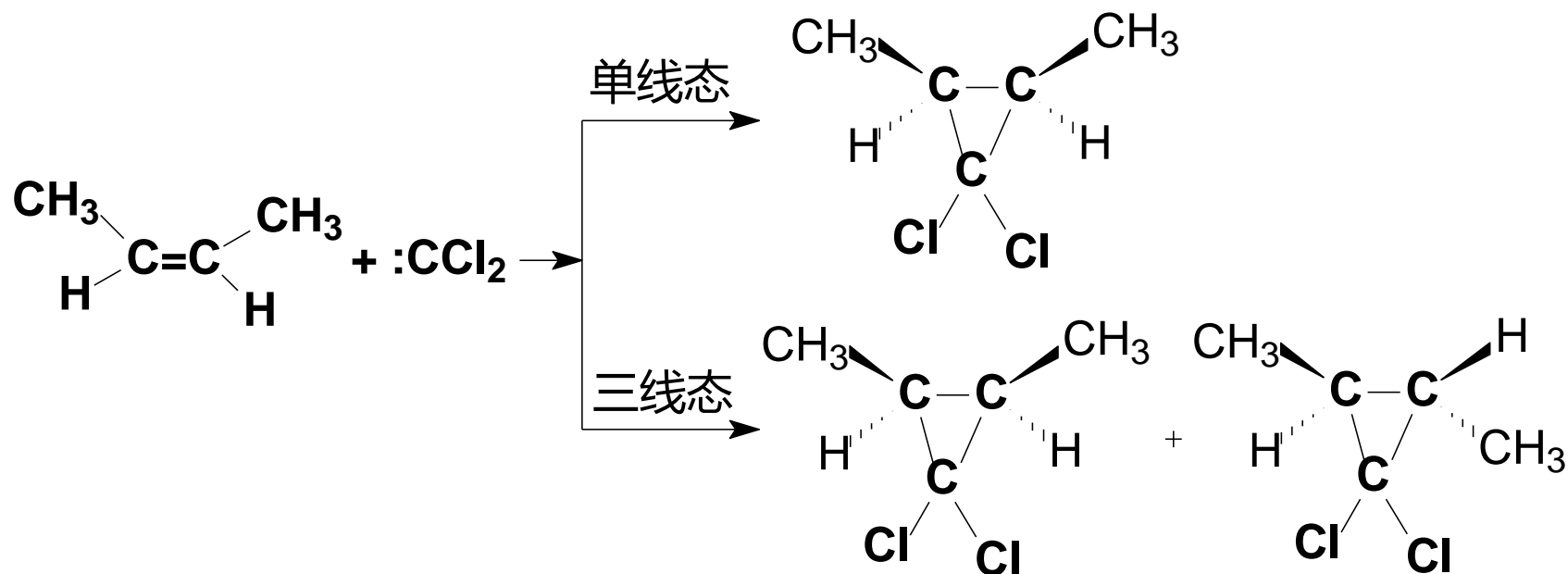


单线态

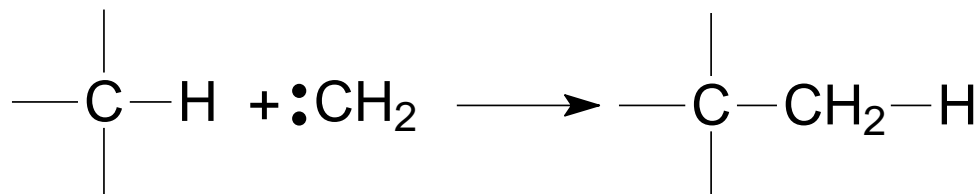


三线态

卡宾，重要的反应活性中间体，中心碳外层只有6e，缺电子，具有亲电性，与烯烃加成是一类重要反应。

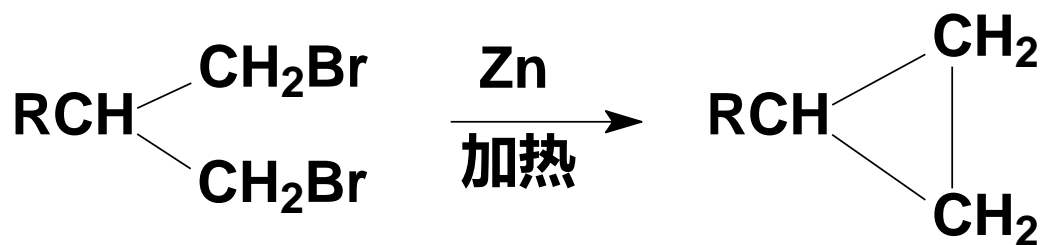
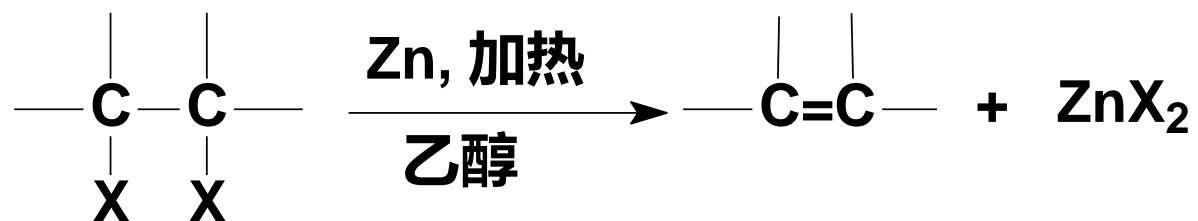


卡宾的另一类反应是插入反应：



## (2) 脱卤素

邻二卤代物在锌粉作用下加热，脱去卤素，生成烯烃



1,3- 1,4- 1,5- 1,6-二卤都可以这种方式脱  $\text{X}_2$ ，生成脂环烃，  
利用这种方式可制备三元、四元、五元、六元环

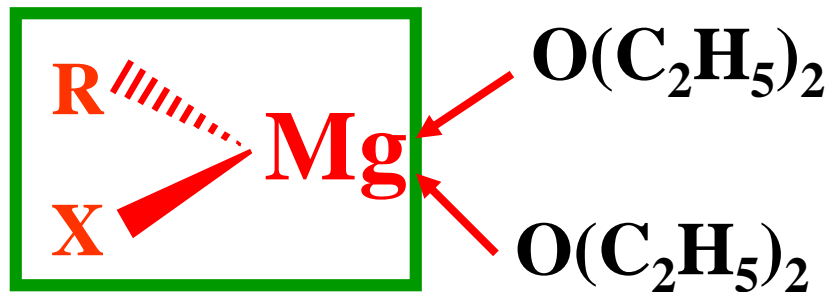
## 4. 与活泼金属反应

### (1) 与镁作用



法国化学家Grignard首先发现该方法，1912年获Nobel Prize。  
常将RMgX称为格氏试剂。

RMgX可以与溶剂乙醚发生络合：



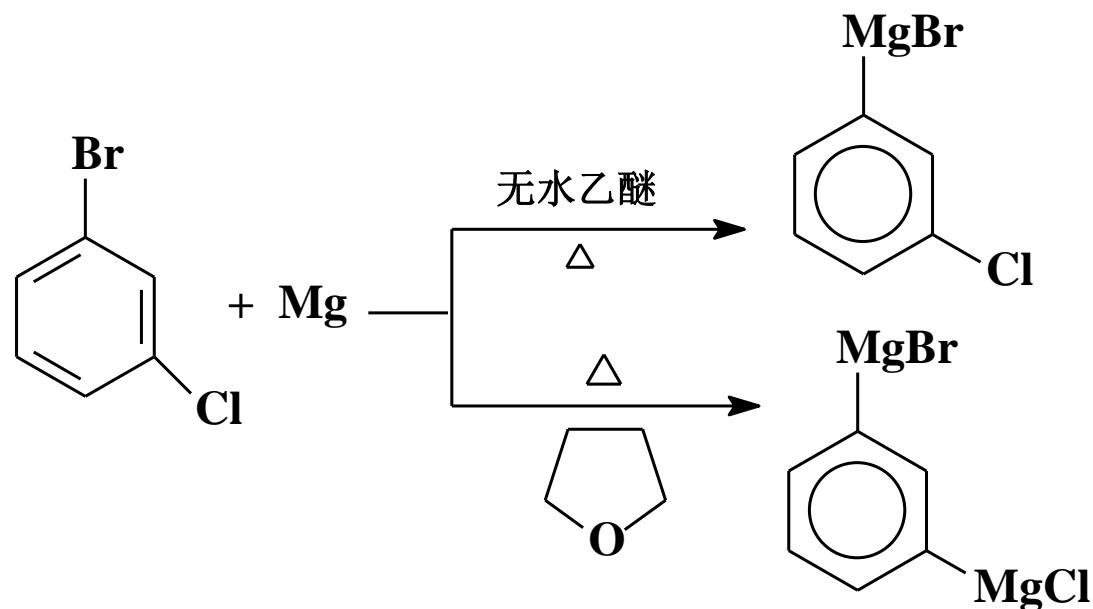
并使格氏试剂以  
稳定络合物形式  
溶于乙醚。

制备格氏试剂的卤代烷活性：

烃基相同时  $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI}$

烃基不同时  $1^\circ \text{RX} > 2^\circ \text{RX} > 3^\circ \text{RX}$

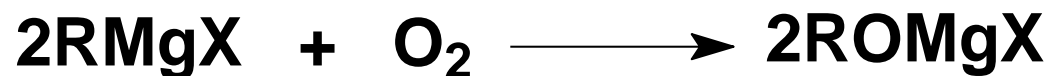
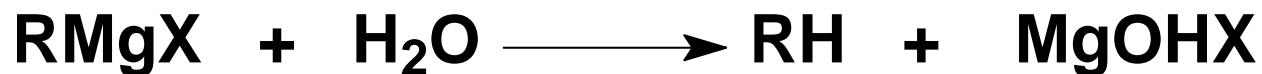
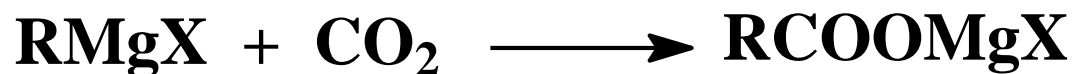
烯丙型、苄卤的反应很容易，而**乙烯型的氯化物**必须选择**高沸点的溶剂四氢呋喃**，在较高温度下才能反应。



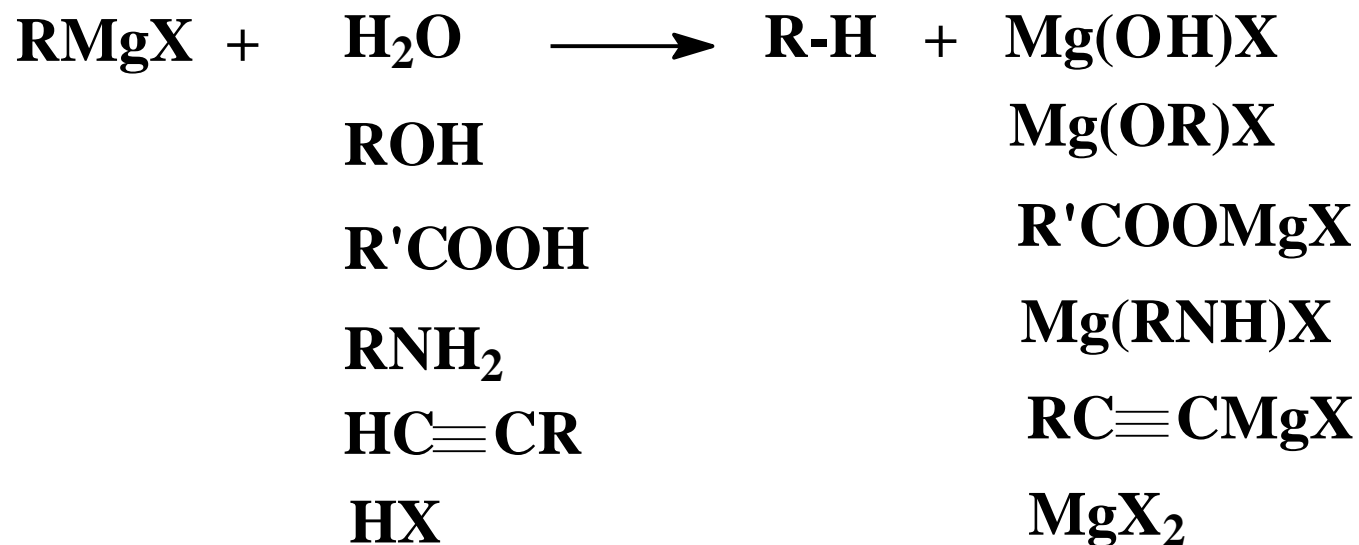
沸点：乙醚  $34^\circ\text{C}$  四氢呋喃  $66^\circ\text{C}$

制备**RMgX**并非卤代烃活性越高越好，因为过量的**RX**可和**RMgX**发生偶联反应，卤代烃活性越高，这种偶联副反应的倾向越大。所以制备时，一般选用活性适中，价格便宜的**RBr**

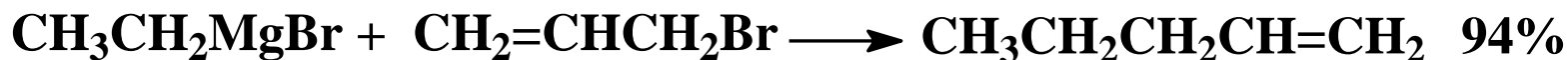
制备**RMgX**必须用无水乙醚，仪器绝对干燥，反应最好在**N<sub>2</sub>**保护下进行，因为**RMgX**非常活泼，易与水、**O<sub>2</sub>**、**CO<sub>2</sub>**等反应。



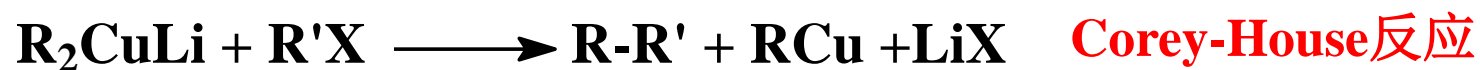
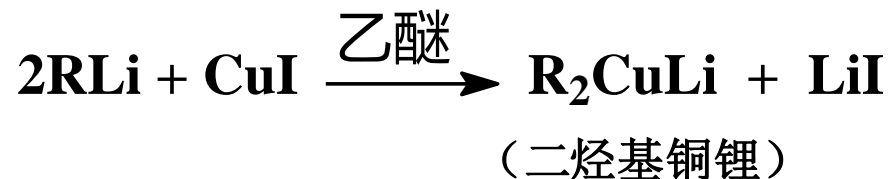
格氏试剂非常活泼，与含活泼氢化合物反应而被分解



与活泼卤代烷发生偶联反应（形成碳碳键方法之一）



## (2) 与锂作用

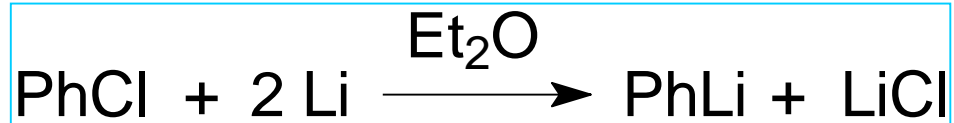
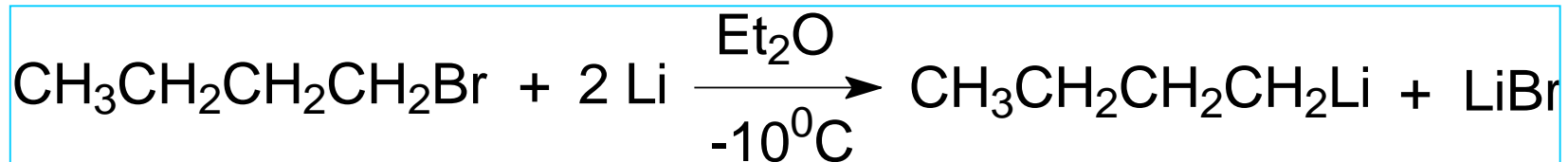
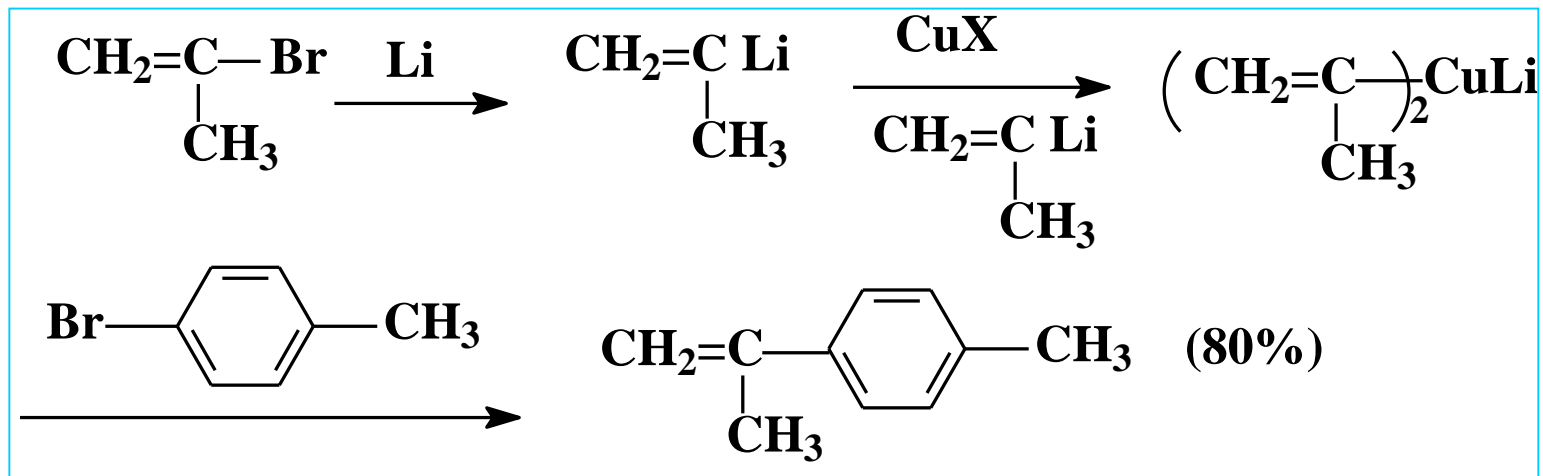


此反应可用于合成各种结构的高级烷烃, 烯烃或芳烃,

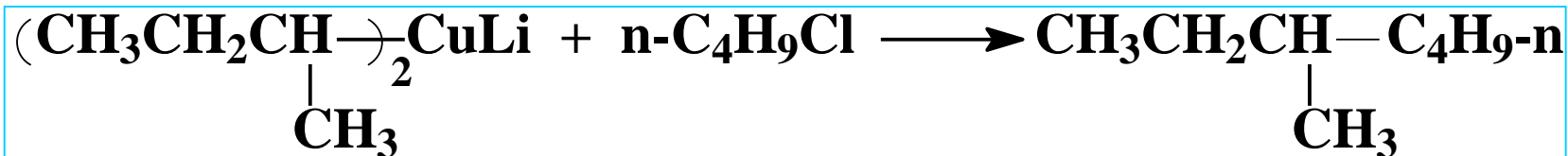
$\text{R}'\text{X}$ :  $1^\circ\text{R}'\text{X}$ 或乙烯型的;

$\text{R}_2\text{CuLi}$ 中的R可以为 $1^\circ$ ,  $2^\circ$ ,  $3^\circ$ 或乙烯型的





**Li的反应活性比Mg强**



优点： 1. 锂的反应活性比Mg高

2.  $\text{RMgX}$ 和 $\text{RLi}$ 中的 $\text{R}\cdot$ 很活泼，与 $\text{R}'\text{X}$ 偶联时， $\text{R}'$ 中不能含有 $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOR}$ ,  $\text{CONH}_2$ 等基团。

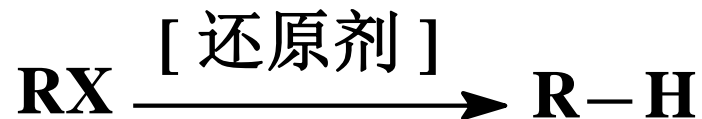
3. 乙烯型卤代烃与 $\text{R}'_2\text{CuLi}$ 反应， $\text{R}'$ 取代卤素位置而保持原来的几何构型不变。



### (3) 与镉作用



## 5. 卤代烷的还原反应



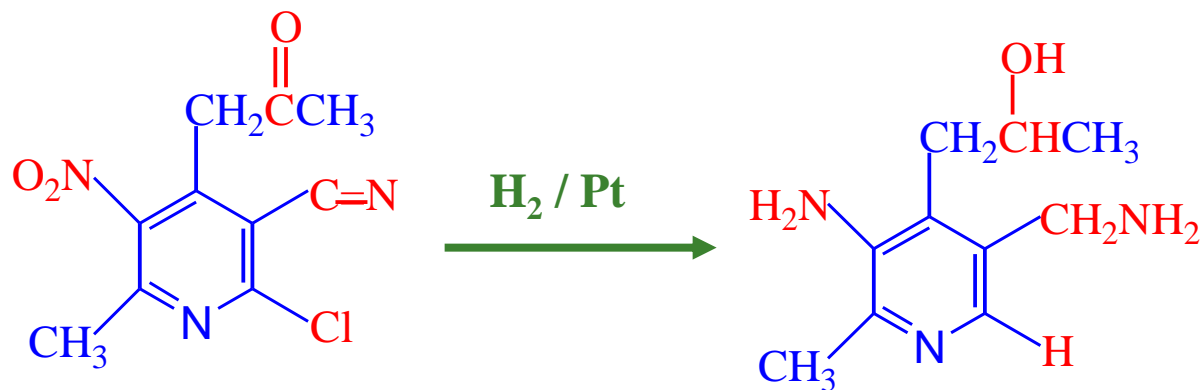
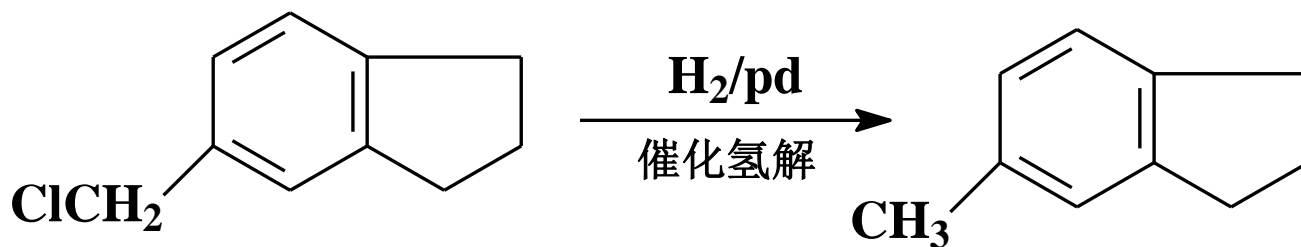
**RX**被还原的难易：**RI (易) > RBr > RCl (难)**

**还原试剂：酸性、中性和碱性**

**还原试剂：酸性还原剂 Zn/HCl, HI, Zn/AcOH**



## 中性还原剂: $H_2/Pt$ (Ni or Pd-c)

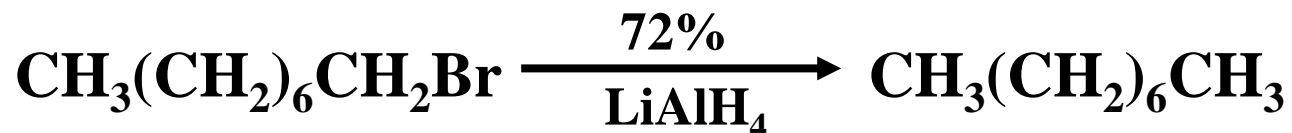


选择性差

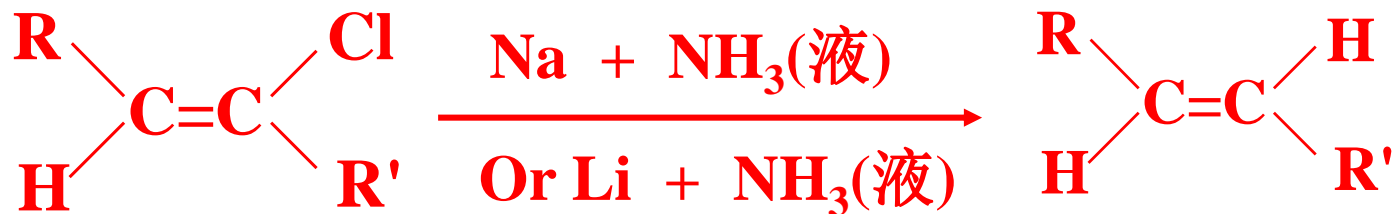
## 碱性还原剂: Na + NH<sub>3</sub>(l), LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>等



在碱性水溶液中进行



在无水介质中进行,常在乙醚或四氢呋喃中进行



在低温无水条件下进行

(C≡C、苯、萘、蒽等也能被还原)

## 四. 亲核取代反应机理 (Mechanism of Nucleophilic Substitution Reaction)

### 1. 预备知识

#### A、电子效应

## 诱导效应

定义：因分子中原子或基团的极性（电负性）不同而引起成键电子云沿着原子链向某一方向移动的效应称为诱导效应。

### 特点

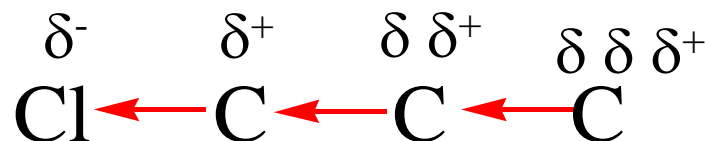
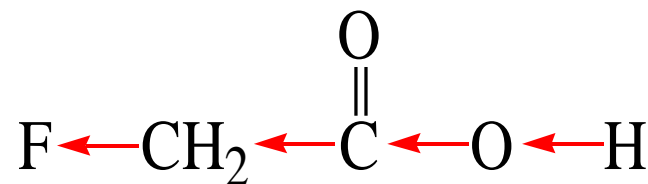
\*沿链传递。

\*迅速减弱（一般考虑三根键）

以H为标准，

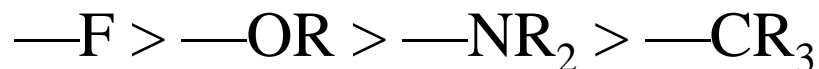
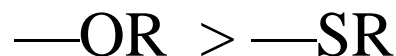
吸电子能力比H强，用-I表示；

给电子能力比H强，用+I表示。



诱导效应强弱的一般规律：

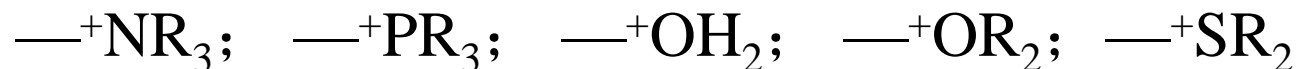
◆ 电负性越大，吸电子诱导效应越强：



◆ 共价键不饱和度愈大，吸电子能力愈强：



◆ 带正电荷的基团具有强的吸电子诱导效应：

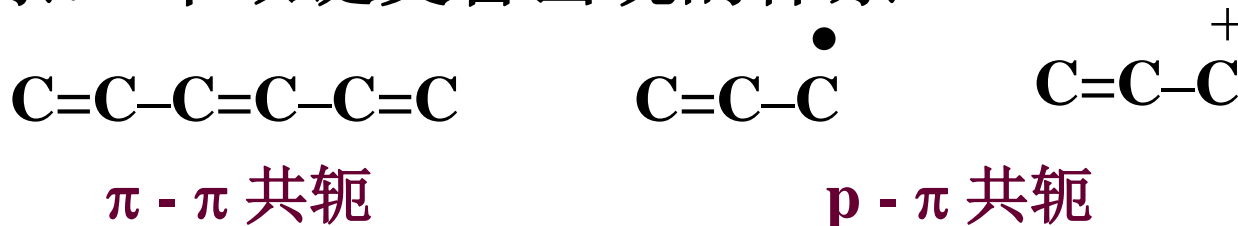


◆ 带负电荷的基团具有给电子诱导效应：如 $-\text{O}^-$ 等。

◆ 通过配价键产生强的诱导效应，如Lewis酸催化等。

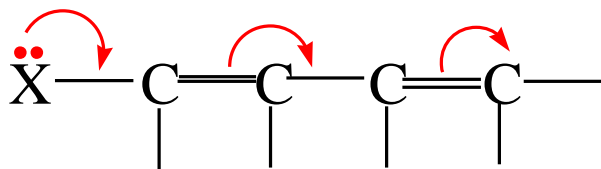
# 共轭效应

共轭体系：单双键交替出现的体系。

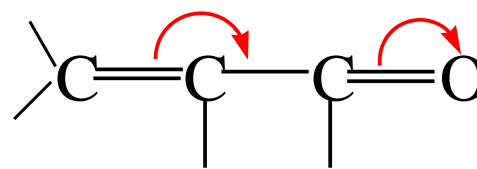


定义：在共轭体系中，由于原子间的一种相互影响而使体系内的 $\pi$ 电子(或 $p$ 电子)分布发生变化的一种电子效应。

给电子共轭效应用 $+C$ 表示



吸电子共轭效应用 $-C$ 表示



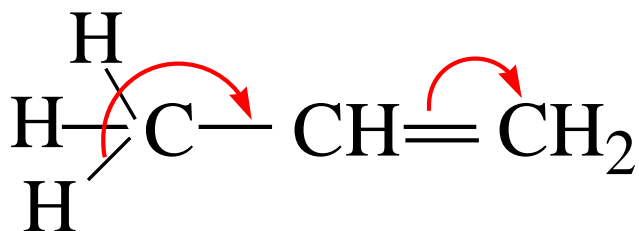
特点：

1 只能在共轭体系中传递。

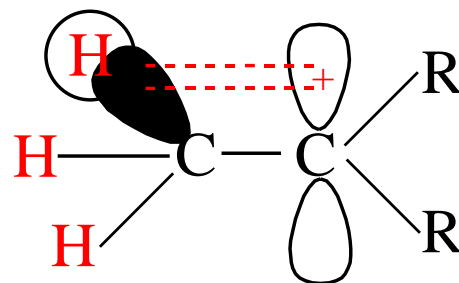
2 不管共轭体系有多大，共轭效应能贯穿于整个共轭体系中。

# 超共轭效应

定义：当C-H $\sigma$ 键与 $\pi$ 键（或p轨道）处于共轭时，会产生电子的离域现象，这种C-H键 $\sigma$ 电子的离域现象叫超共轭效应。



$\sigma$ - $\pi$  超共轭



$\sigma$ -p 超共轭

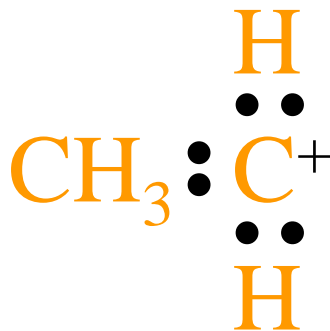
在超共轭体系中，电子偏转的趋向用弧型箭头表示。

特点：

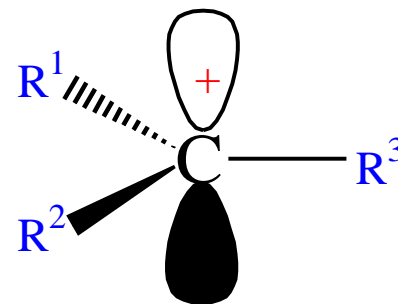
- 1、超共轭效应比共轭效应弱得多。
- 2、在超共轭效应中， $\sigma$ 键一般是给电子的，C-H键越多，超共轭效应越大。  $-\text{CH}_3 > -\text{CH}_2\text{R} > -\text{CHR}_2 > -\text{CR}_3$

## B、碳正离子

定义：含有六电子碳的体系称为碳正离子。

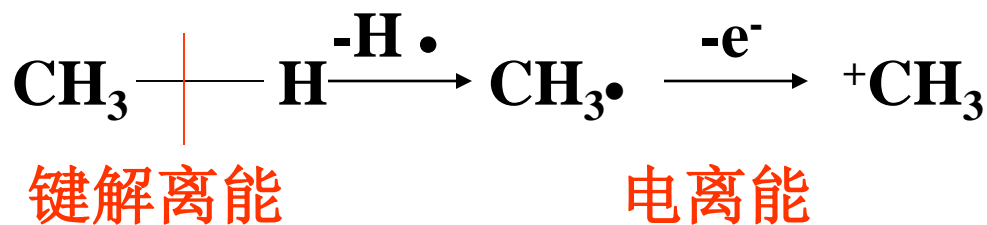


结构特点：  
平面型，  
 $sp^2$ 杂化。



特点：缺电子，具有亲电性

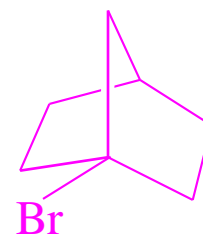
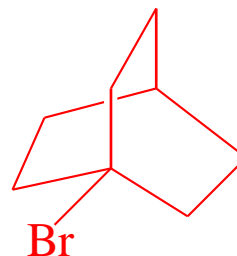
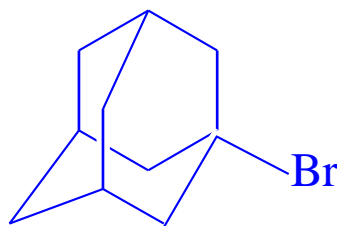
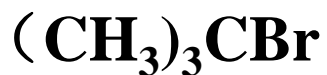
稳定性： $3^\circ\text{C}^+ > \text{烯丙基C}^+ > 2^\circ\text{C}^+ > 1^\circ\text{C}^+ > ^+\text{CH}_3$



键解离能+电离能  
越小，碳正离子  
越稳定。

# 影响碳正离子稳定性的因素

- a 电子效应：有利于正电荷分散的取代基使碳正离子稳定。
- b 空间效应：当碳与三个大基团相连时，有利于碳正离子形成。
- c 几何形状的影响：



相对  
速度

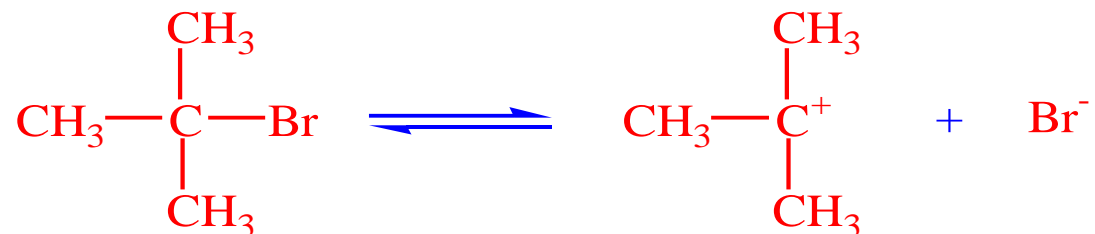
1

$10^{-3}$

$10^{-6}$

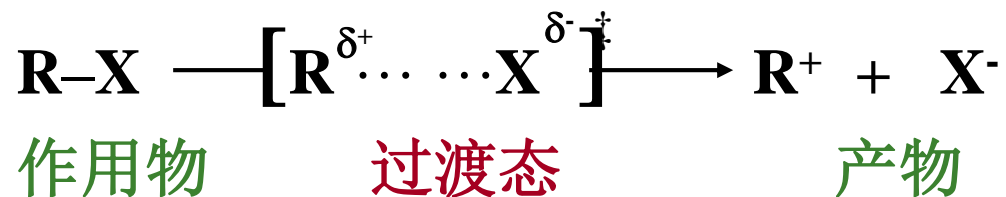
$10^{-11}$

## d 溶剂效应



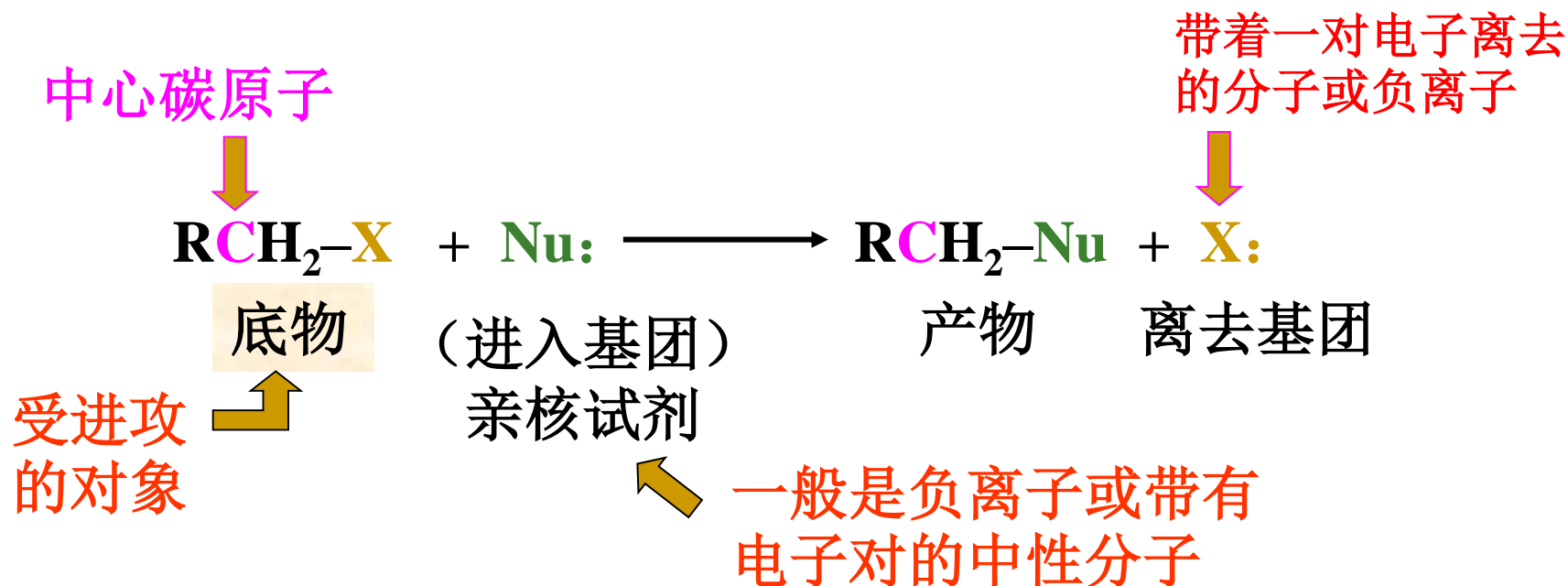
在气相中，需要836.8 kJ / mol。在水相中，需要83.7 kJ / mol。

卤代烷在溶剂中容易电离，是由于达到过渡态时所需要的大部分能量，可从溶剂和极性过渡态之间形成偶极偶极键来供给。



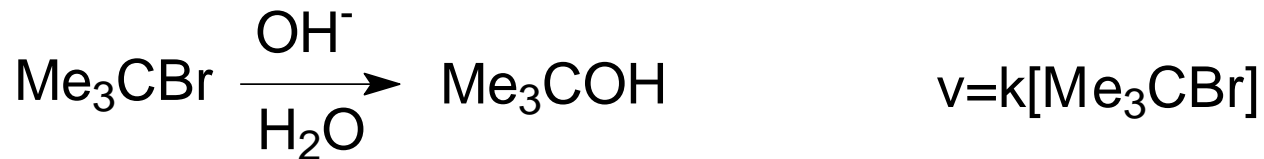
溶剂的极性越大，溶剂化的力量越强，电离作用也就越快。

## 2. 亲核取代反应机理



这种由亲核试剂进攻底物而引起的反应称为**亲核取代反应**，在亲核取代反应中，一个负性基团（亲核试剂）取代另一个负性基团（离去基团）。

## A. 两种主要的机理S<sub>N</sub>1和S<sub>N</sub>2



反应速率只与Me<sub>3</sub>CBr浓度成正比，与碱浓度无关，动力学上称为**一级反应**。

反应速率既与CH<sub>3</sub>Br浓度成正比，又与碱浓度成正比，动力学上称为**二级反应**。

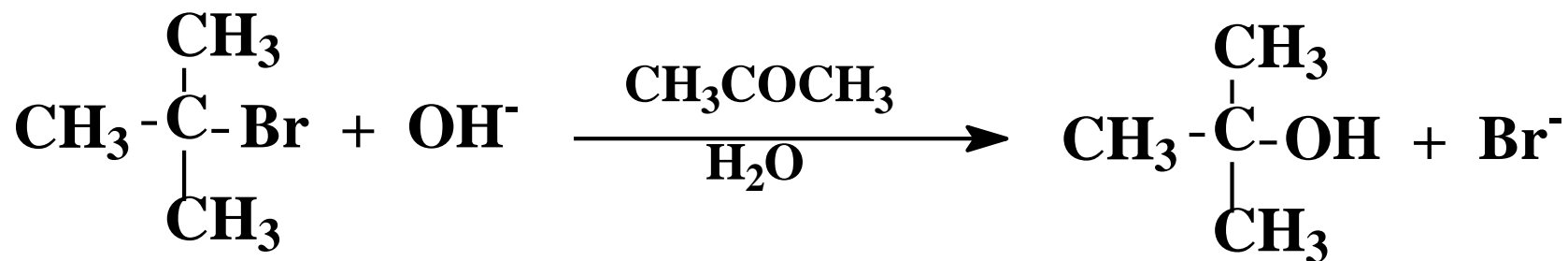
20世纪30年代, 英国伦敦大学Hughes和Ingold教授提出:

单分子亲核取代(S<sub>N</sub>1)和双分子亲核取代(S<sub>N</sub>2)机理

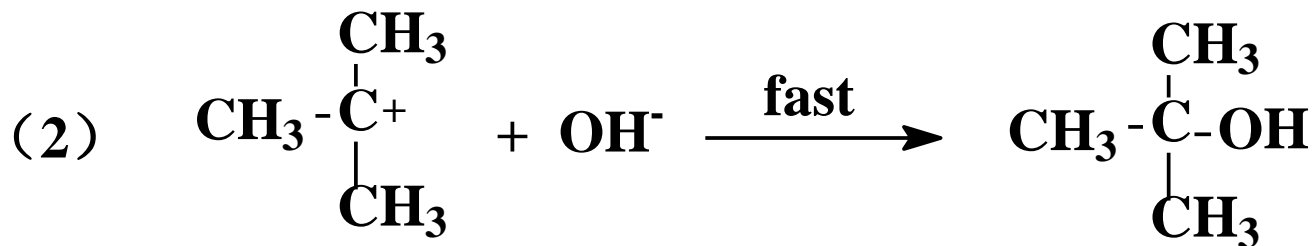
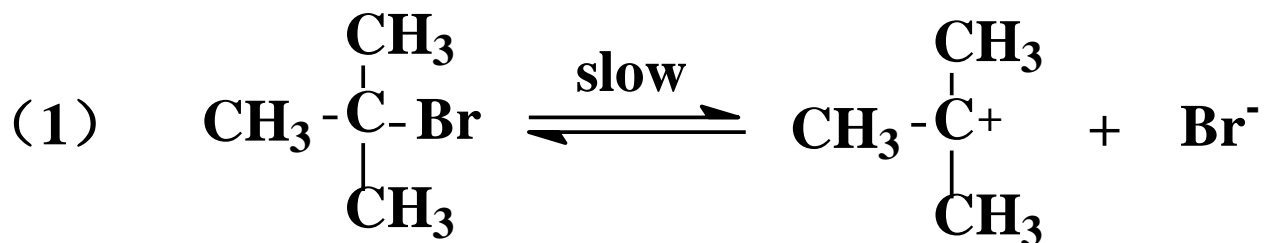
**S-substitution**

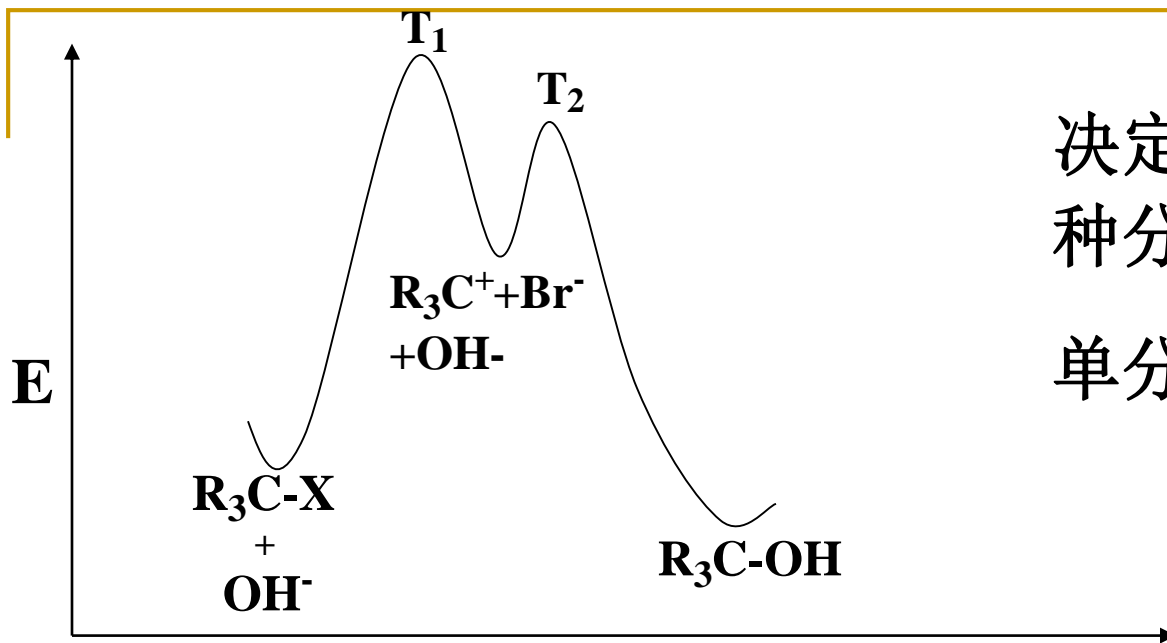
- **N-nucleophilic**

# ①单分子亲核取代机理S<sub>N</sub>1



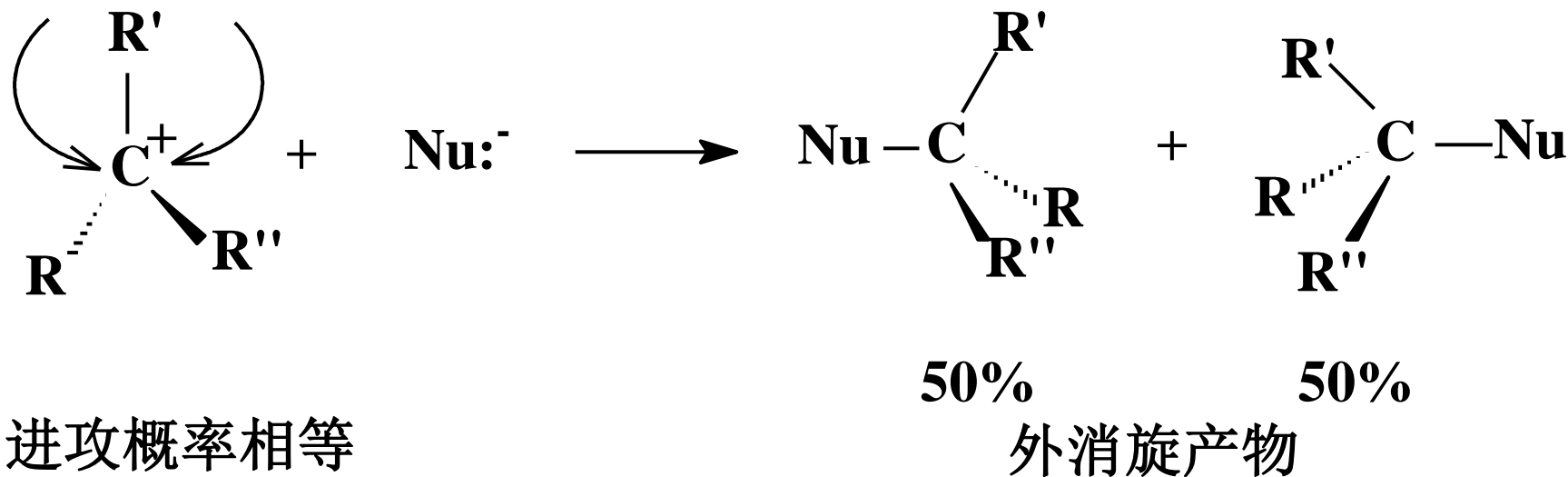
$$v = k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$





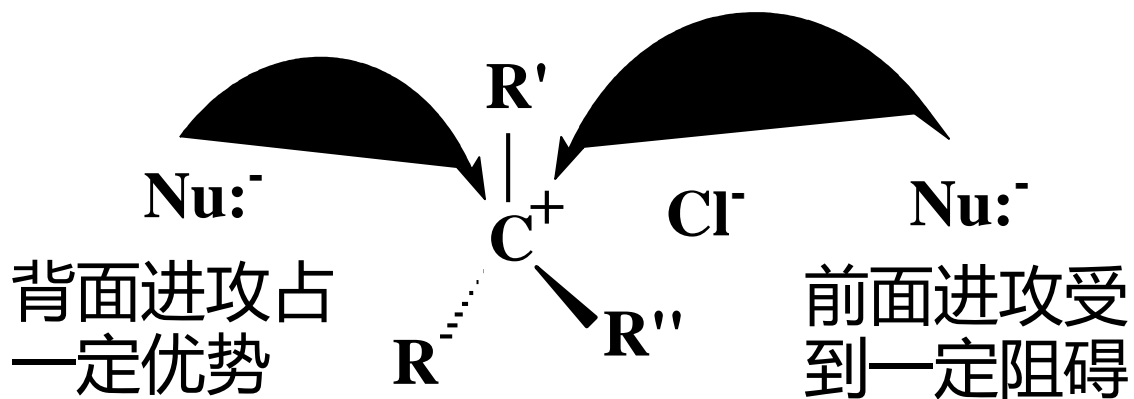
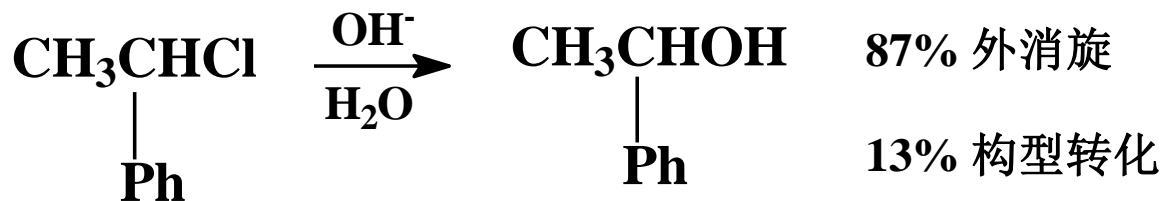
决定速率步骤仅涉及一种分子(底物)。

单分子亲核取代(S<sub>N</sub>1)。



S<sub>N</sub>1反应的立体化学特征是外消旋化。

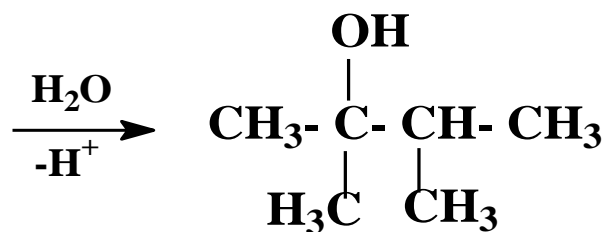
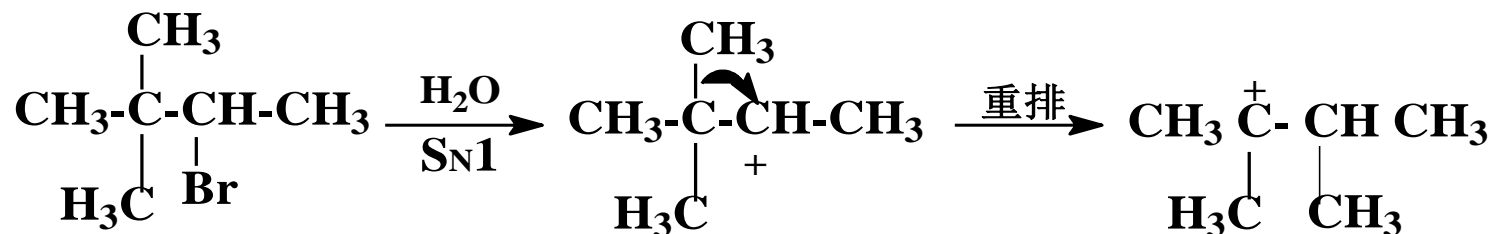
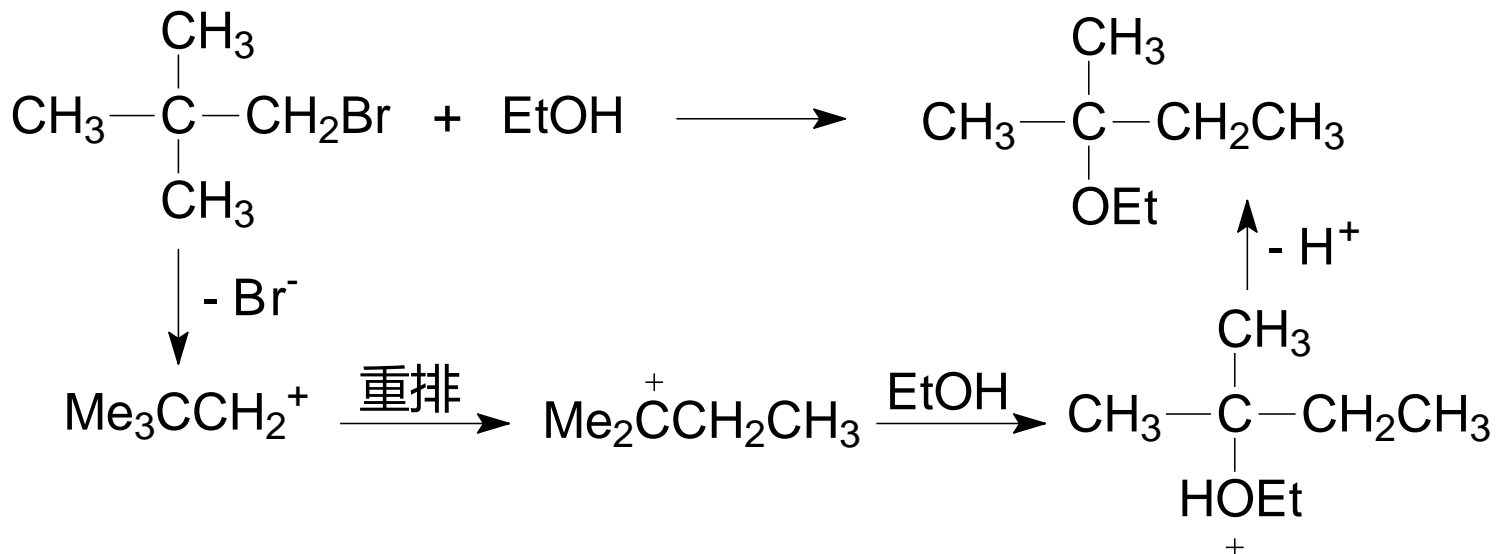
$S_N1$ 反应的立体化学特征是外消旋化，而实际上外消旋化往往伴随某种程度的构型转化。



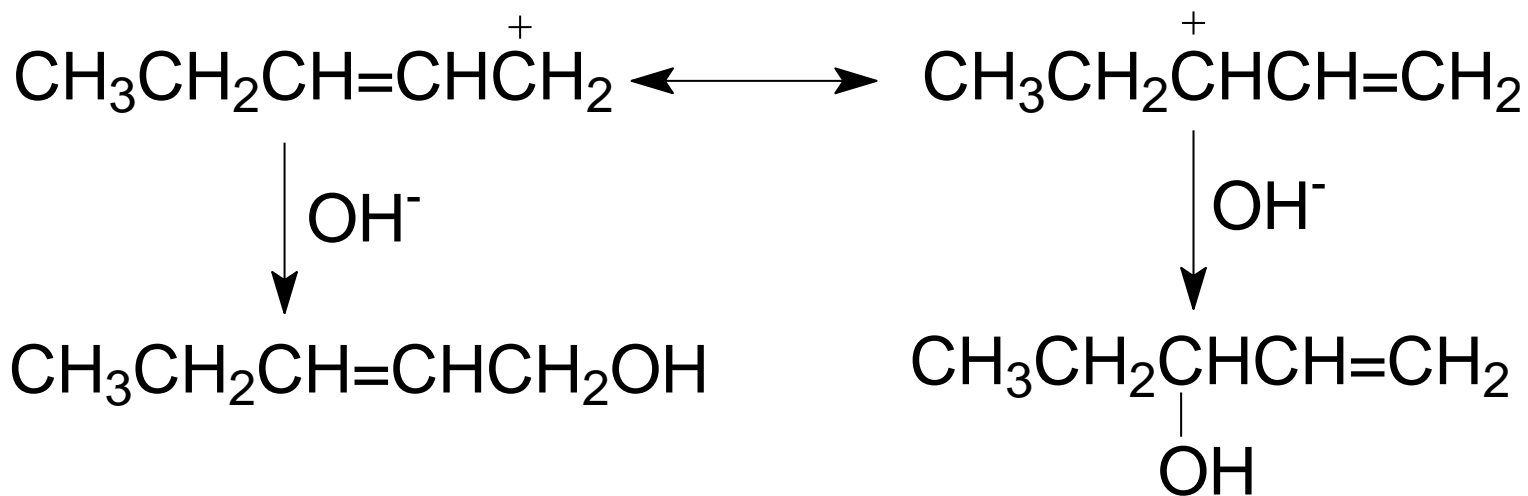
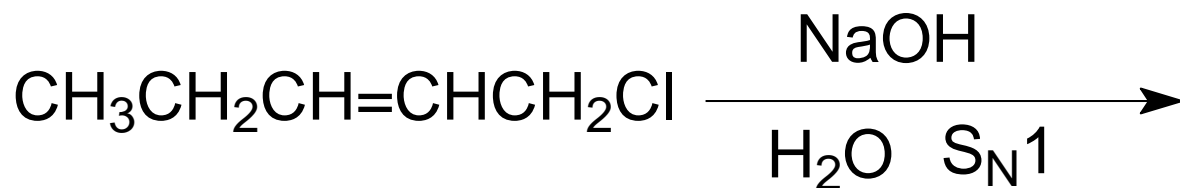
解释:  $S_N1$ 反应中的 $C^+$ 不稳定, 在它生成的瞬间, 就会立即受到亲核试剂的进攻, 这时离去基团可能还来不及离开中心碳到相当的距离, 因而在一定程度上阻碍了亲核试剂从离去基团这边进攻, 结果生成较多的构型转化产物。

外消旋化的比例在不同反应中各不相同, 其比例高低主要决定于 $C^+$ 的稳定性和 $Nu^-$ 的浓度, 一般来说,  $C^+$ 稳定性高,  $Nu^-$ 的浓度较低, 则外消旋化的比例就高; 反之, 外消旋化的比例就低。

## $S_N1$ 反应的另一个特点：重排



烯丙型卤代烃进行  $S_N1$  反应时，往往会发生烯丙重排：



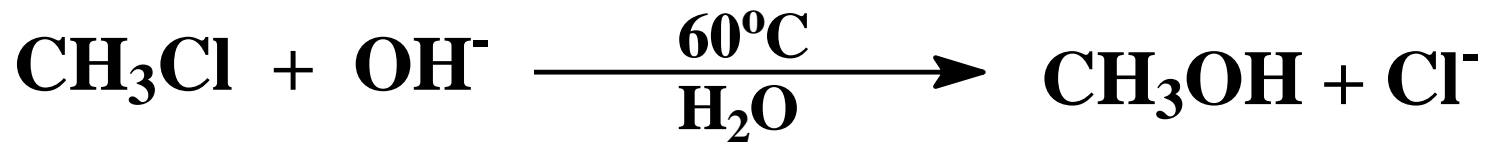
正常产物

重排产物

## $S_N1$ 的特点

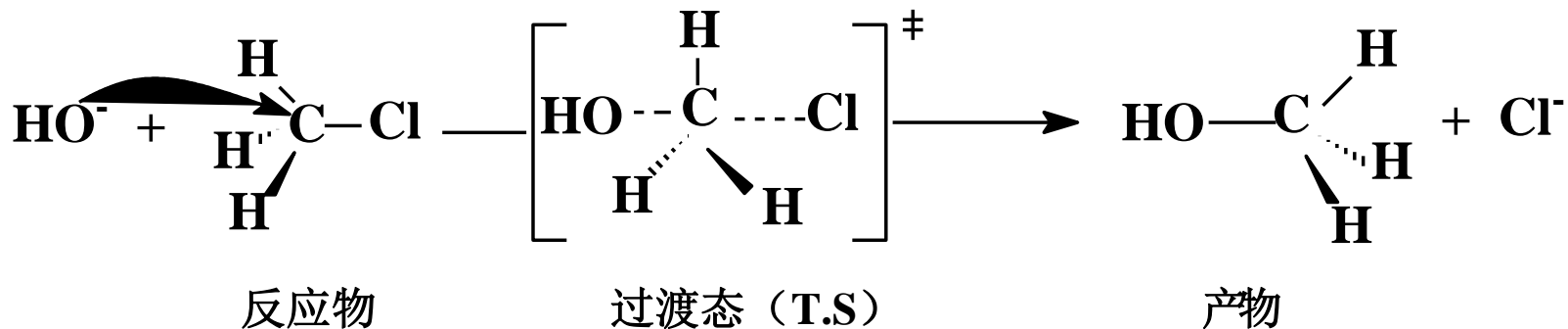
- \*1. 这是两步反应，有两个过渡态，一个中间体，中间体为碳正离子。
- \*2. 由于亲核试剂可以从碳正离子两侧进攻，而且机会相等，因此若与卤素相连的碳是不对称碳，则可以得到构型保持和构型翻转两种产物。
- \*3. 这是一级动力学控制的反应，是单分子反应。
- \*4. 可能的情况下，伴随有重排反应发生。

## ② 双分子亲核取代反应 (S<sub>N</sub>2) 机理及其立体化学

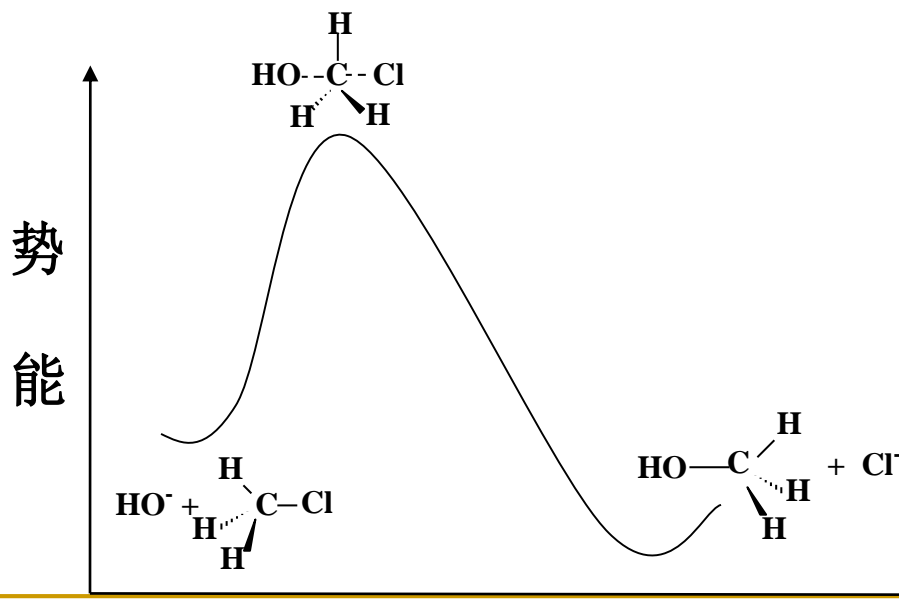


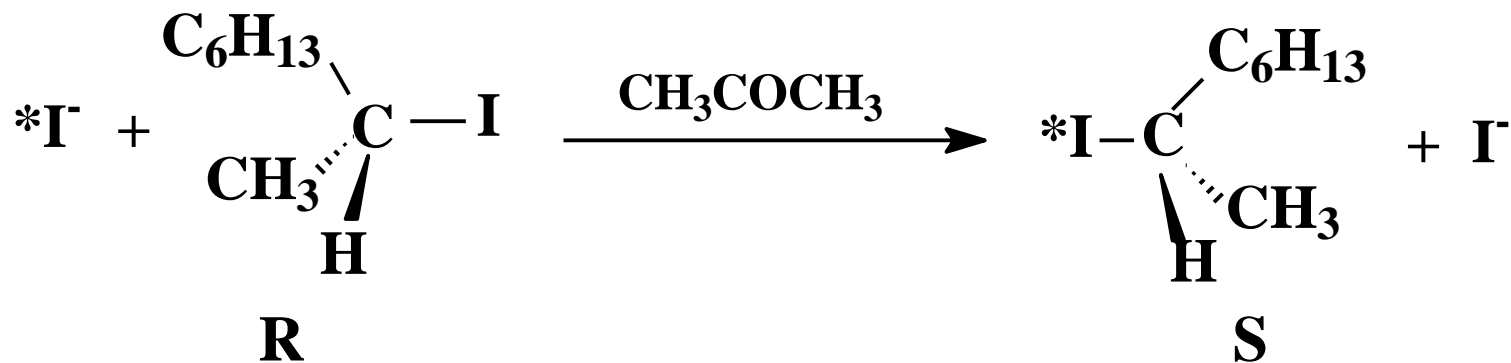
$$\text{反应速率} = k_2[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]$$

No	[ CH <sub>3</sub> Cl ]	[OH <sup>-</sup> ]	Rate(mol L <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> )
1	0.0010	1.0	4.9 × 10 <sup>-7</sup>
2	0.0020	1.0	9.8 × 10 <sup>-7</sup>
3	0.0010	2.0	9.8 × 10 <sup>-7</sup>
4	0.0020	2.0	19.6 × 10 <sup>-7</sup>



反应一步完成。过渡态为势能最高点、控制反应速率，双分子参与。双分子亲核取代(S<sub>N</sub>2)。

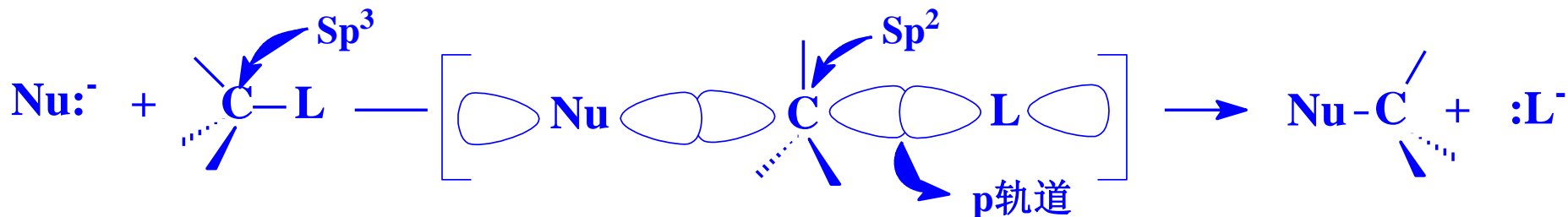




## Walden (瓦尔登) 转化

构型转化是 $S_N2$ 反应的立体化学特征。

为什么亲核试剂总是从离去基团的背面进攻中心碳原子？



原因：

- 1、基团的排斥：当亲核试剂从前面进攻中心碳时，会受到离去基团的排斥作用，从背面进攻可避免这种排斥；
- 2、过渡态能量：从背面进攻形成比较稳定的过渡态，降低了反应的活化能；
- 3、亲核试剂与离去基团的距离：亲核试剂与离去基团分别处于 $sp^2$ 杂化平面的一条直线的两端，相距较远，排斥最小，对反应有利。

$S_N2$ 反应不经过 $C^+$ 中间体，所以不会发生重排，这是与 $S_N1$ 反应的一个重要区别。

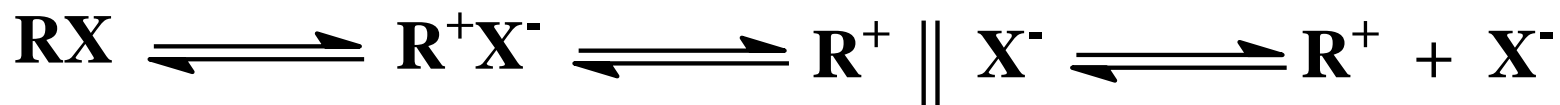
## $S_N2$ 的特点

\*1.这是一步反应，只有一个过渡态。过渡态的结构特点是：中心碳是 $sp^2$ 杂化，它与五个基团相连，与中心碳相连又未参与反应的三个基团与中心碳原子处于同一平面上，亲核试剂和离去基团处在与该平面垂直，通过中心碳原子的一条直线上，分别与中心碳的p轨道的二瓣结合。

\*2. 产物的构型发生翻转。

\*3.该反应在大多数情况下，是一个二级动力学控制的反应。

## B. 离子对机理



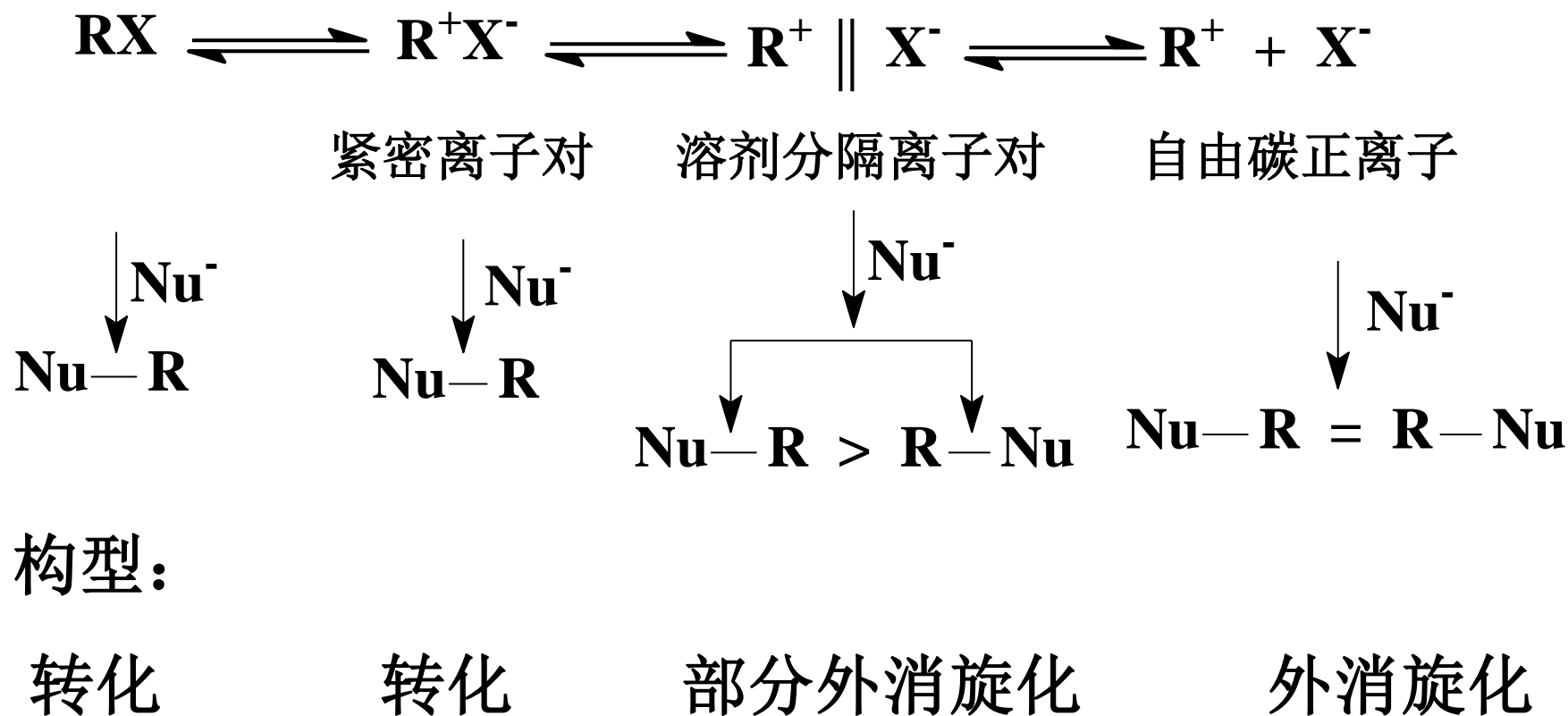
紧密离子对      溶剂分离子对      自由碳正离子

紧密离子对：由RX电离生成的电荷相反而紧靠在一起形成的；

溶剂分离子对：少数溶剂分子介入两个离子之间，将其分开；

自由碳正离子：它们周围被溶剂分子包围。

上述过程用下列图表示：



每种离子对在反应中的比例取决于RX和溶剂的性质。

一般情况下：

◆C<sup>+</sup>越稳定，解离程度就越大，自由C<sup>+</sup>的作用就越大；

◆C<sup>+</sup>越不稳定，试剂亲核性较强时，在溶剂分割离子对之前取代反应就发生了，那么分子或紧密离子对作用就突出；

纯粹的S<sub>N</sub>1反应，Nu<sup>-</sup>进攻C<sup>+</sup>，产物完全外消旋化。

纯粹的S<sub>N</sub>2反应，Nu<sup>-</sup>从背面进攻分子或紧密离子对，产物构型转化。

当Nu<sup>-</sup>进攻分离子对时，得到不同程度的部分外消旋产物。

所以，离子对机理可以把S<sub>N</sub>1，S<sub>N</sub>2及其它情况统一起来，成为一种比较完整的亲核取代机理。

## C. 影响反应机理及其活性的因素

1) 烃基结构的影响：通过电子效应和空间效应影响反应活性

① 在 $S_N1$ 反应中

反应活性的高低主要取决于 $C^+$ 生成的难易。

**电子因素**， $C^+$ 的稳定性： $3^{\circ}C^+ > 2^{\circ}C^+ > 1^{\circ}C^+ > CH_3^+$

**空间效应**， $3^{\circ}RX$ 分子中的中心碳上连三个烃基，比较拥挤，当它们解离成 $C^+$ 后，成为平面三角构型，取代基之间的排斥力减小，松弛了分子内部的张力，有利于 $C^+$ 的生成。

电子效应和空间效应对RX相对活性的影响是一致的，

$S_N1$ 反应活性：叔卤 > 仲卤 > 伯卤

烯丙基型和苄基型的RX其 $S_N1$ 反应活性与叔卤相当

例：RBr在HCOOH-H<sub>2</sub>O中水解反应相对 $S_N1$ 速率



Compound	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CBr	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHBr	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br	CH <sub>3</sub> Br
Relative Rate	10 <sup>8</sup>	45	1.7	1.0

## ② 在S<sub>N</sub>2反应中

反应速率决定于过渡态的稳定性，

**空间因素**：从反应物到过渡态，中心碳由四价变为五价，空间排布变得更拥挤，所以中心碳上所连基团越多，反应越不利；

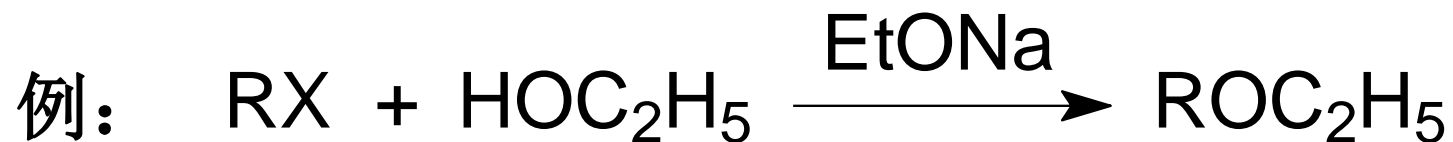
**电子因素**：而从反应物到过渡态，中心碳的电荷没有明显变化，所以电子效应对反应速率影响不大。

主要影响因素是位阻效应，位阻越大，S<sub>N</sub>2反应速率越小，故S<sub>N</sub>2反应活性顺序：**CH<sub>3</sub>X > 伯卤 > 仲卤 > 叔卤**



	<b>CH<sub>3</sub>Br</b>	<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br</b>	<b>Me<sub>2</sub>CHBr</b>	<b>Me<sub>3</sub>CBr</b>
相对速率(S <sub>N</sub> 2)	<b>150</b>	<b>1</b>	<b>0.01</b>	<b>0.001</b>

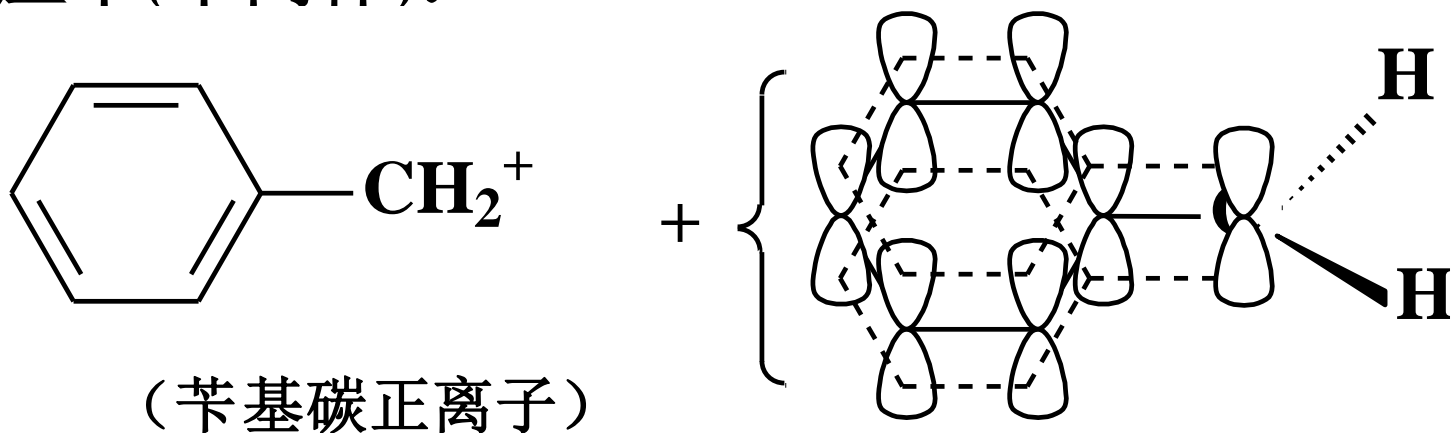
当伯卤的 $\beta$ -位有侧链时， $S_N2$ 反应活性也明显下降。



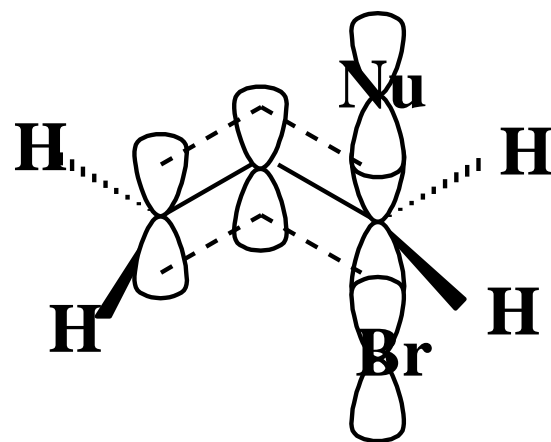
	<b><math>CH_3CH_2Br</math></b>	<b><math>CH_3(CH_2)_2Br</math></b>
相对速率( $S_N2$ )	<b>1</b>	<b>0.28</b>
	<b><math>(CH_3)_2CHCH_2Br</math></b>	<b><math>(CH_3)_3CCH_2Br</math></b>
相对速率( $S_N2$ )	<b>0.03</b>	<b><math>4.2 \times 10^{-6}</math></b>

苄基型和烯丙型卤化物进行 $S_N1$ 或 $S_N2$ 反应，活性都较高。

在 $S_N1$ 反应中(中间体):




在 $S_N2$ 反应中(过渡态):



$CH_2=CHCH_2Br$   $S_N2$  过渡态

## Relative rate of S<sub>N</sub>2 reaction

Compound	Relative rate
 <chem>c1ccccc1CCl</chem>	93
<chem>CH2=CHCH2Cl</chem>	33
<chem>CH3CH2Cl</chem>	1

### ③小结



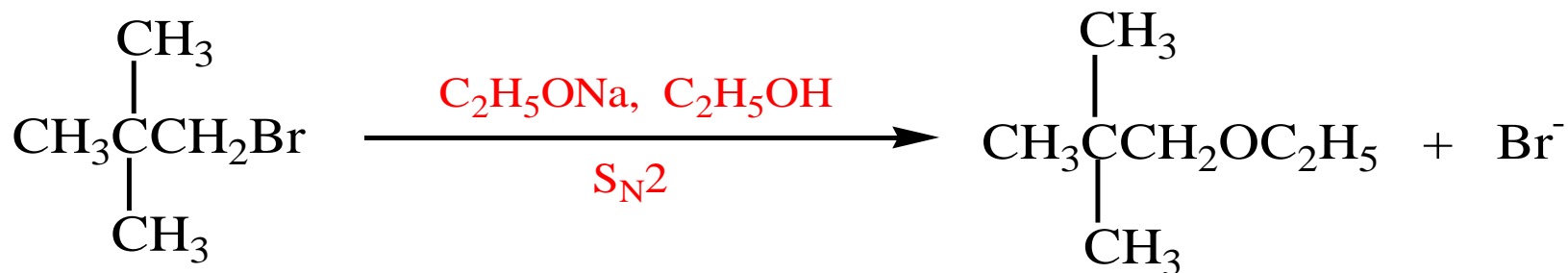
各种卤代烃总是选择对自己有利的途径进行反应，不同的卤代烃选择两种机理的倾向：



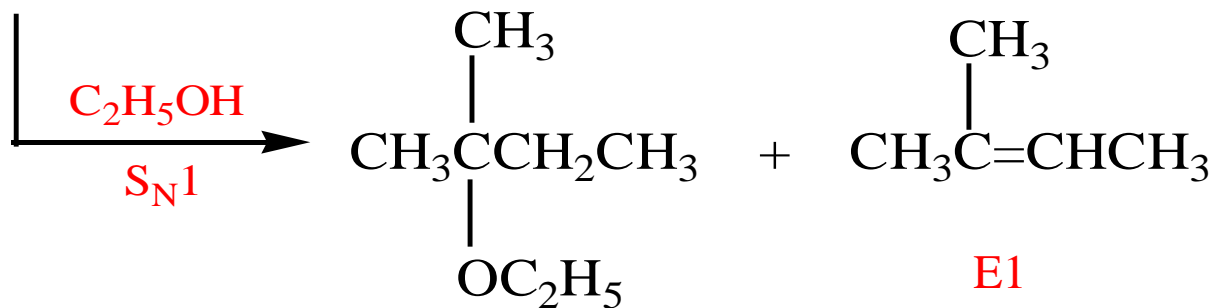
由于**CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>X**和**PhCH<sub>2</sub>X**在**S<sub>N</sub>1**和**S<sub>N</sub>2**反应中活性都比较高，所以它们**选择哪种机理，主要取决于具体的反应条件。**

# 几种特殊结构的情况分析

## \*1 溴代新戊烷的亲核取代



(1)

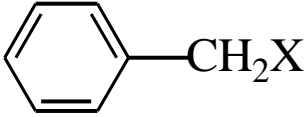


(2)

(3)

亲核试剂强， $\text{S}_{\text{N}}2$ 。亲核试剂弱，溶剂极性极强， $\text{S}_{\text{N}}1$ 。

\*2 烯丙型和苄基型卤代烷其 $S_N1$ 和 $S_N2$ 反应都很易进行。

<b>RX</b>	<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>X</b>	<b>CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>X</b>	
相对 $V_{S_N2}$	<b>1</b>	<b>40</b>	<b>120</b>

**$S_N1$ : C<sup>+</sup>稳定**

**$S_N2$ : 过渡态稳定**

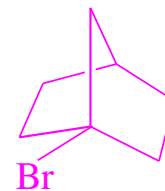
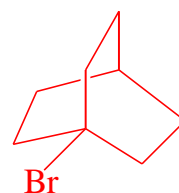
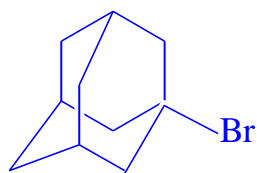
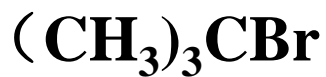
\*3 苯型、乙烯型卤代烃较难发生 $S_N$ 反应。



**$S_N1$ : C-X键不易断裂**

**$S_N2$ : 不能发生瓦尔登转化**

\*4 桥头卤素，不利于 $S_N$ 反应（比苯型、乙烯型卤代烃更难）



相对 $V_{S_N1}$

1

$10^{-3}$

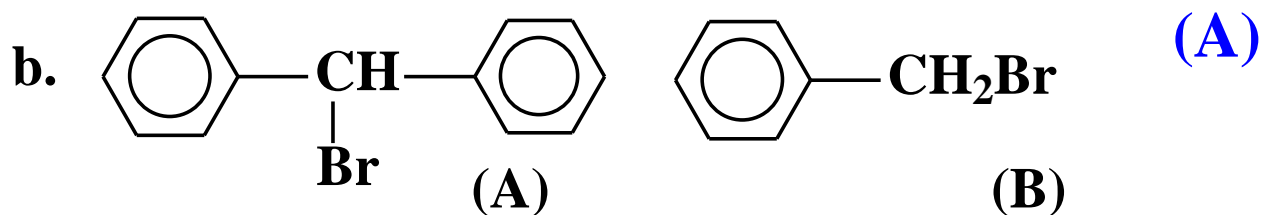
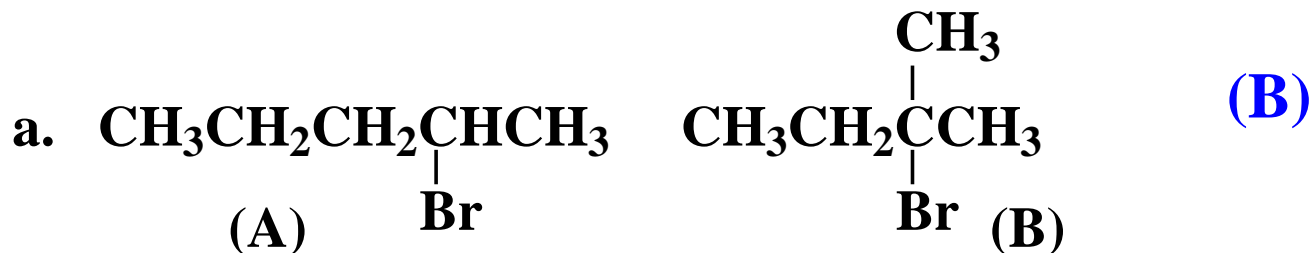
$10^{-6}$

$10^{-13}$

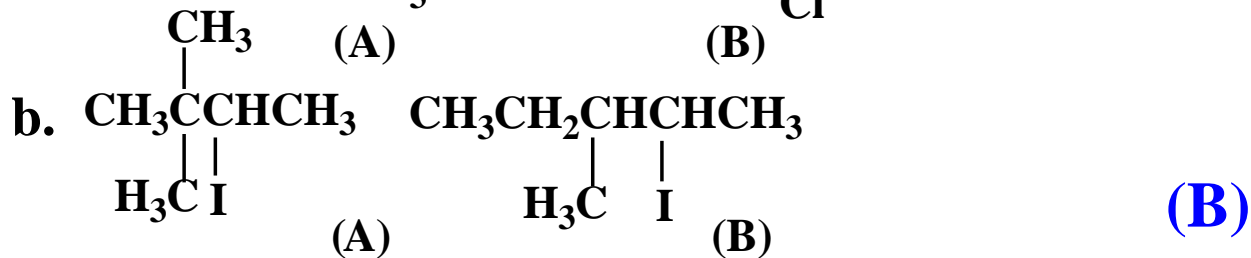
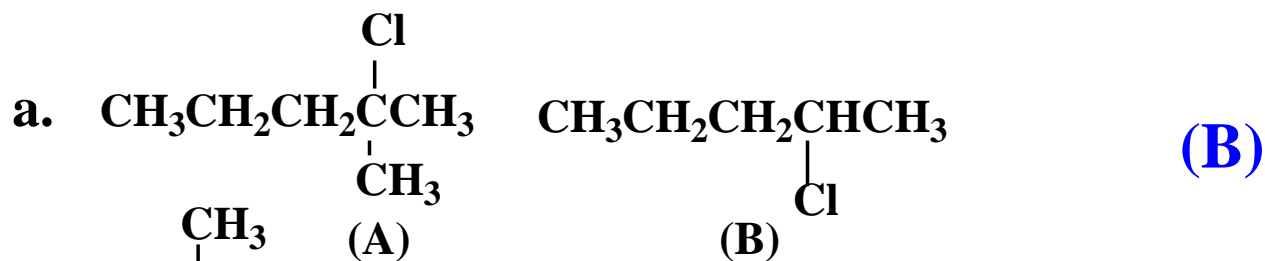
$S_N1$ : 不利于形成平面结构

$S_N2$ : 不利于Nu：从背面进攻

下列每一对化合物，哪一个更易进行S<sub>N</sub>1反应？

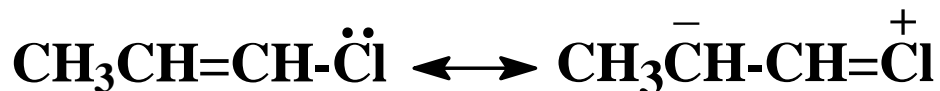


下列每一对化合物，哪一个更易进行S<sub>N</sub>2反应？

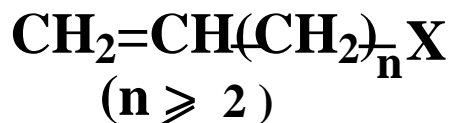
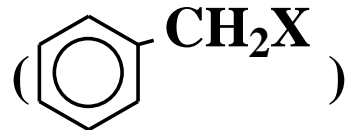


乙烯型卤化物与芳卤是否易发生亲核取代反应，为什么？

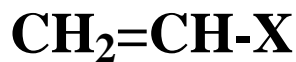
p- $\pi$  共轭使C-X键具有部分双键的性质



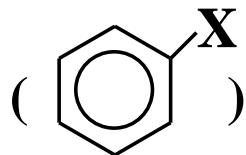
室温



加热



加热无



## 2) 离去基团——卤原子的影响

离去基团碱性弱，离开中心碳倾向强，亲核取代反应活性高；

离去基团碱性强，离开中心碳倾向小，亲核取代反应活性低；

离去基团的好坏可以根据它们的碱性强弱来判断。

对于碱性不宜直接辨认的，往往比较它们共轭酸的酸性；

**X-共轭酸的酸性:  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$**

**X-的碱性:  $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$**

**X-作为离去基团的倾向:  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$**

离去基团( $\text{X}^-$ )在亲核取代反应中的相对速率

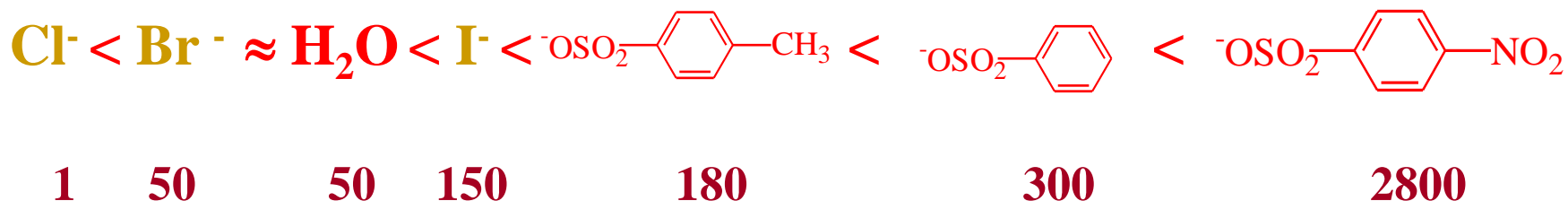
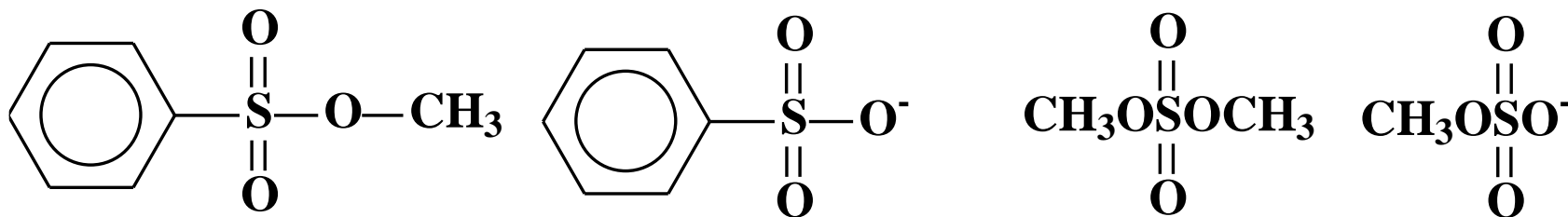
离去基团	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
相对速率	$10^{-2}$	1	50	150

**同样烃基的RX, 活性顺序:  $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl} > \text{RF}$**

碱性较弱基团是好的离去基团。碱性较强基团是不好的离去基团。

不好的离去基团：**RO- -OH -NH<sub>2</sub> F- -NHR, -CN。**

好的离去基团：



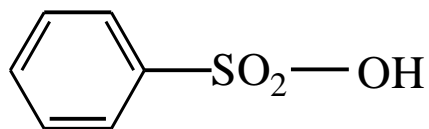
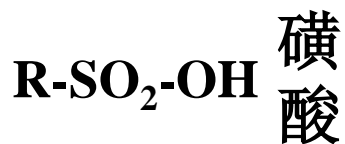
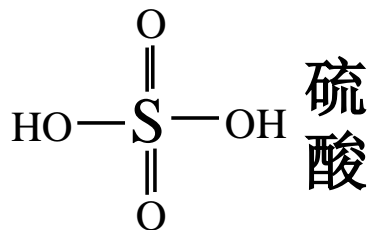
**$S_N1$ 反应**，决速步骤是离去基团X<sup>-</sup>从中心碳上解离，生成C<sup>+</sup>，故**离去基团的好坏对其活性有重要影响**。

**$S_N2$ 反应**，离去基团X<sup>-</sup>离开中心碳与亲核试剂进攻同步，故**离去基团的好坏对 $S_N2$ 活性影响不明显**。

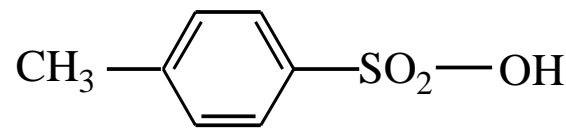
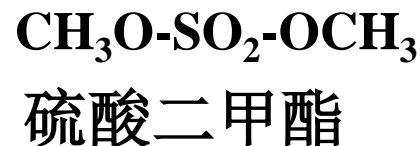
反应机理的选择，**离去基团起一定作用**，一般好的离去基团倾向 $S_N1$ 机理，差的离去基团倾向 $S_N2$ 机理。

# 讨 论

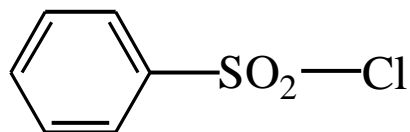
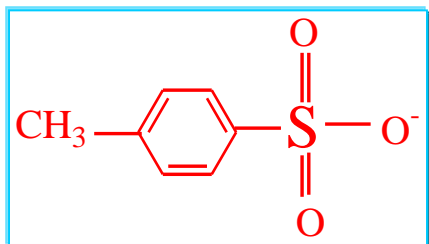
\*1 硫酸根、硫酸酯的酸根、磺酸根为什么是好的离去基团？



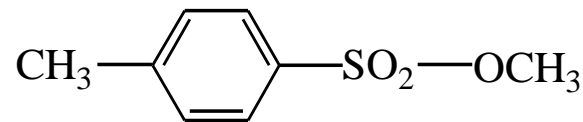
苯磺酸



对甲苯磺酸



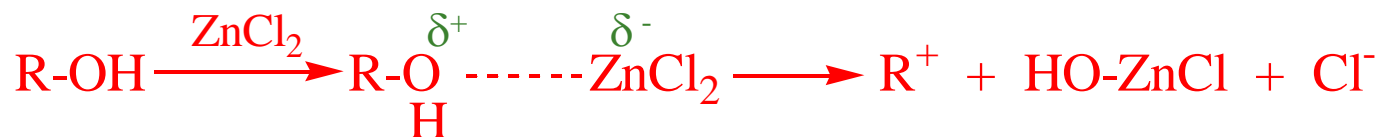
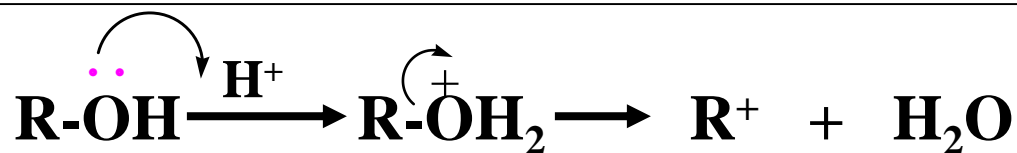
苯磺酰氯



对甲苯磺酸甲酯

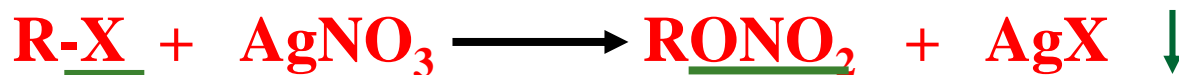
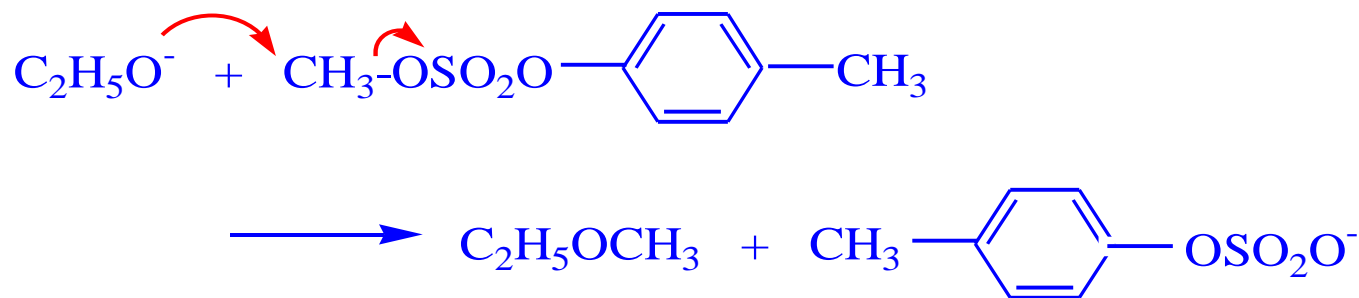
氧上的负电荷可以通过硫离域到整个酸根上，从而使负离子稳定，所以负离子易离去。

## \*2 怎样使羟基转变成一个好的离去基团?



## \*3 离去基团离去能力差异的具体应用:

好的离去基团总是可以被不好的离去基团所取代。



好的离去基团

不好的离去基团

### 3) 亲核试剂的影响

$S_N1$ 反应中，反应速度只决定于RX的解离，与亲核试剂无关，故亲核试剂的性质对 $S_N1$ 的反应活性无明显影响。

$S_N2$ 反应中，试剂的亲核性越强，浓度越大，反应速度就越快；一般试剂的亲核性与试剂的碱性、体积及试剂的可极化性有关。

## ① 试剂的碱性

试剂亲核性指的是提供电子对，与 $C^+$ 结合的能力；

试剂碱性指的是提供电子对，与 $H^+$ 结合的能力；

由于它们都提供电子，和一个带正电荷的实体相结合的能力，所以在很多情况下，试剂的碱性与亲核性是一致的。我们可根据碱性强弱来判断它们亲核性的强弱。

在下列情况下，亲核性顺序和碱性次序是一致的：

a. 具有相同进攻原子的亲核试剂：

碱性： $RO^- > HO^- > ArO^- > RCOO^-$

亲核性：

共轭酸的酸性： $ROH < H_2O < ArOH < RCOOH$

b. 同一周期元素组成的负离子试剂:

碱性:



亲核性:

共轭酸的酸性:  $\mathbf{R_3CH < R_2NH < ROH < HF}$

c. 在同族元素中, 周期高的原子亲核性大。



d. 负离子的亲核性大于它的共轭酸

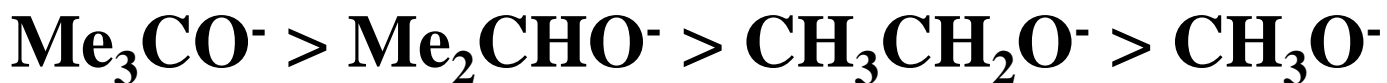


## ② 试剂的体积

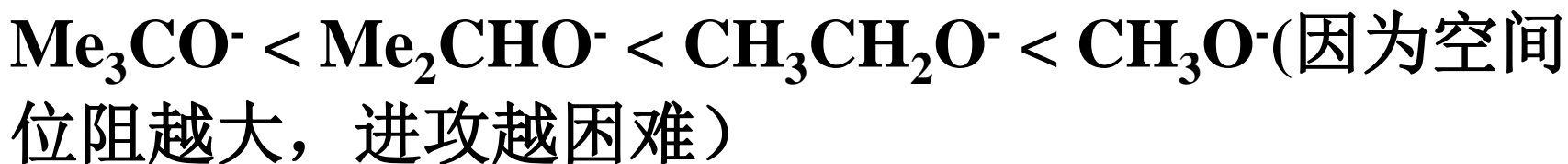
亲核试剂的体积越大，空间位阻越大，它在反应中往往进攻 $\text{H}^+$ 而不是 $\text{C}^+$

例如：

烷氧负离子的碱性顺序：



亲核性顺序 ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ):



### ③试剂的可极化性

亲核试剂的可极化性越大，它进攻中心碳原子时，外层电子就越易变形而伸向中心碳，其亲核性就越强。

试剂的可极化性与进攻原子的体积有密切关系，原子的体积越大，其核对外层电子的束缚越小，在外电场的作用下，电子云就越容易变形。所以对同族元素来说，从上到下，试剂的亲核性增大。

例如： $\text{RS}^- > \text{RO}^-$                        $\text{RSH} > \text{ROH}$

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

#### ④ 溶剂对亲核试剂的影响

亲核试剂的强弱与溶剂有一定的关系，这主要是溶剂化作用的影响。

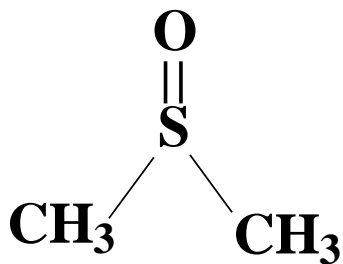
在非质子性溶剂DMF中，碱性与亲核性次序一致：

碱性： $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

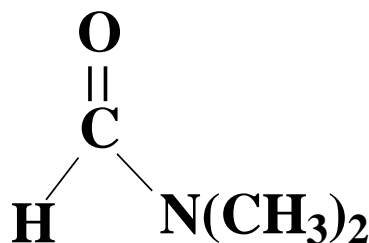
亲核性： $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

非质子偶极溶剂的结构特征：

偶极正端藏于分子内部，偶极负端露于分子外部。



DMSO



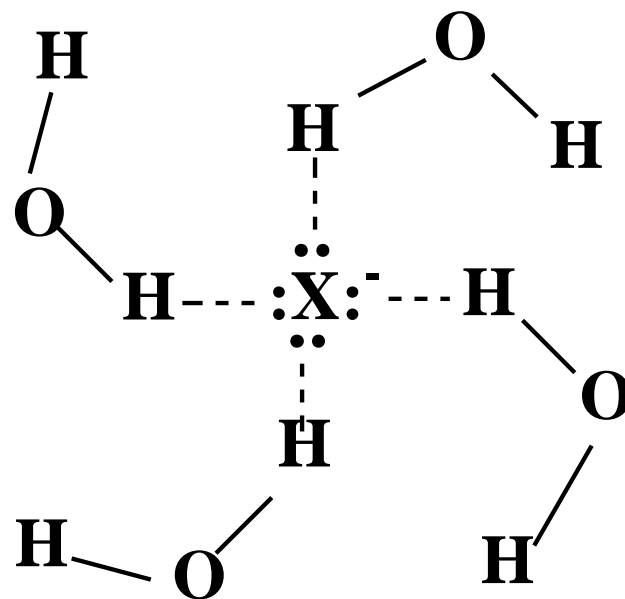
DMF

在质子性溶剂（如乙醇、水）中，碱性与亲核性次序不一致：

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

亲核性： $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$

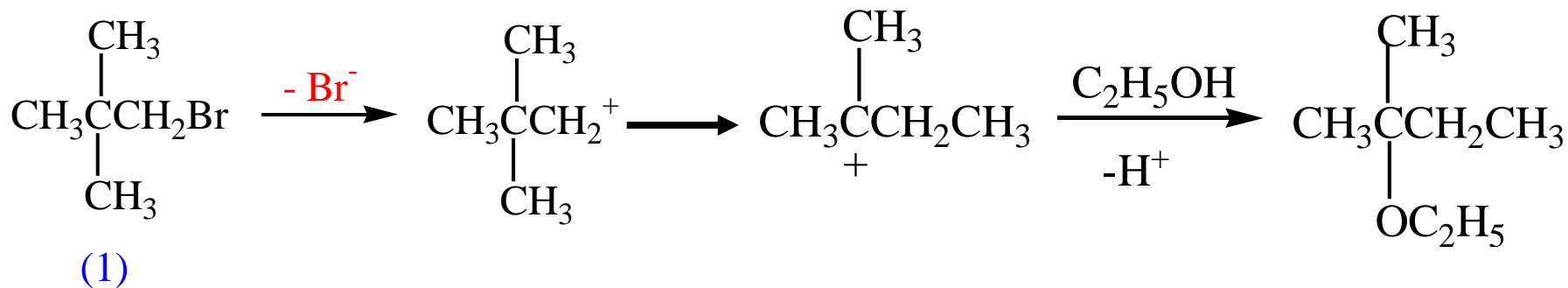
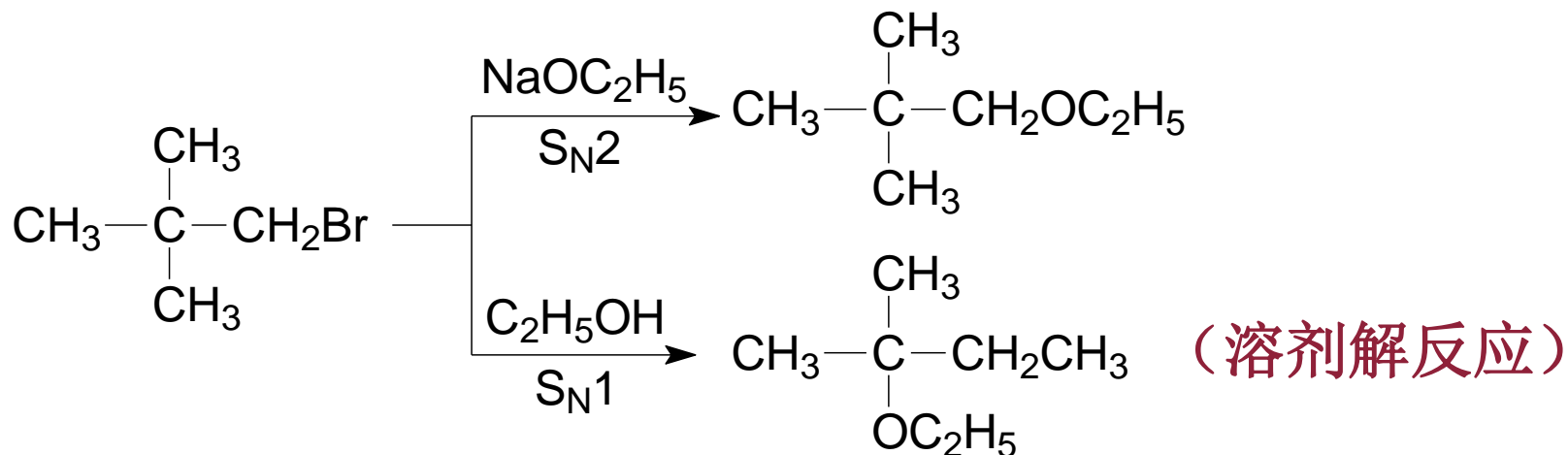
因为在质子性溶剂中，体积小的 $\text{F}^-$ 易于形成氢键（溶剂化）而被溶剂包围，降低了它的亲核性；相反，体积大，电荷分散的 $\text{I}^-$ 溶剂化程度小，其亲核性最强， $\text{Cl}^-$ ， $\text{Br}^-$ 居中。



**RX**的亲核取代反应一般是在质子性溶剂中进行，所以**I<sup>-</sup>**是较强的亲核试剂。（**I<sup>-</sup>**又是一个好的离去基团，即**I<sup>-</sup>**既容易进攻中心碳，又容易从中心碳上离去；在许多**RX**的反应中，我们一般选用便宜易得的**RCl**，**RBr**为原料，加入少量**NaI**，利用**I<sup>-</sup>**的高亲核性，很快与**RCl**，**RBr**发生卤素交换反应而生成**RI**，再利用**I<sup>-</sup>**是好的离去基团，易于和其它试剂作用以提高反应速度。）

综合各种因素对试剂亲核性的影响，在质子性溶剂中亲核性的顺序是：**RS<sup>-</sup> ≈ ArS<sup>-</sup> > CN<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> > NH<sub>3</sub>(RNH<sub>2</sub>) > RO<sup>-</sup> ≈ HO<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > PhO<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > 吡啶 > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > H<sub>2</sub>O > F<sup>-</sup>**

在卤代烃的亲核取代反应中，强的亲核试剂倾向于 $S_N2$ 机理，弱的亲核试剂倾向于 $S_N1$ 机理。



如果反应体系中没有另加试剂，底物就将与溶剂发生反应，这时，溶剂就成了试剂，这样的反应称为**溶剂解反应**。

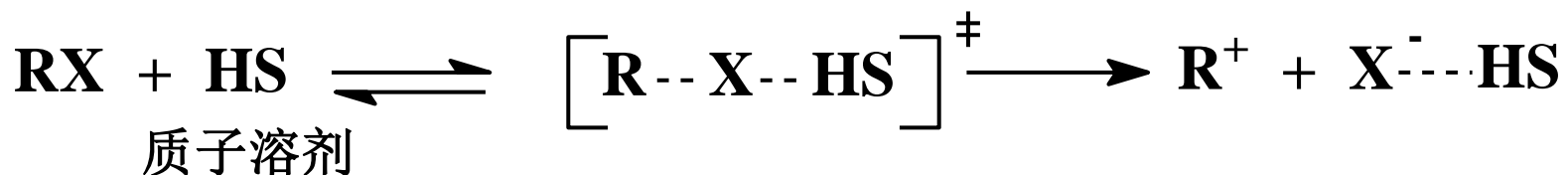
溶剂解反应速度慢，主要用于研究反应机理。

## 4) 溶剂的影响

**溶剂的分类：极性溶剂(质子和非质子偶极溶剂)、非极性溶剂**

溶剂对亲核取代反应的影响随不同的反应机理而异。

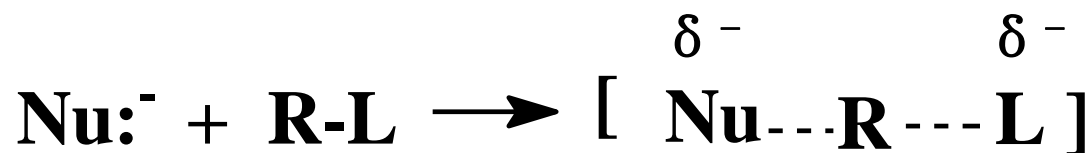
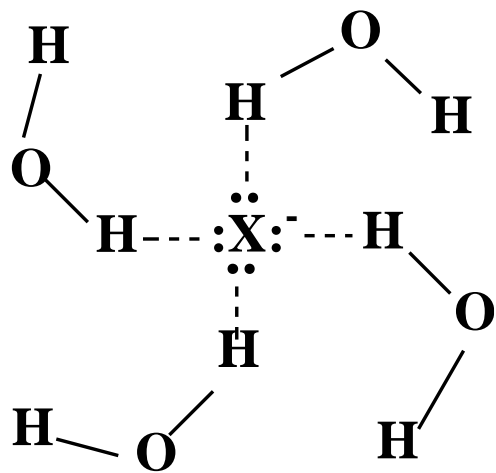
在 $S_N1$ 反应中，从反应物到 $C^+$ 中间体的变化过程中，正电荷集中，使体系极性增强，所以**溶剂极性大，有利于中间体的稳定，降低活化能，反应速度加快。**



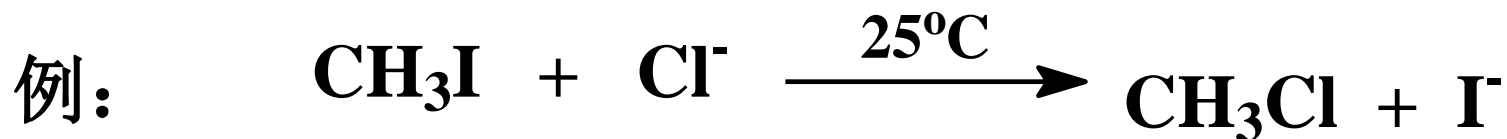
过渡态因溶剂化而稳定，活化能降低，反应速率加快。

溶剂	乙醇	乙酸	醇：水=2：3	醇：水=1：4	水
相对速率	1	2	100	14000	$\sim 10^5$

在 $S_N2$ 反应中，形成过渡态时，由原来电荷比较集中的亲核试剂变成电荷比较分散的过渡态，所以溶剂极性大，使亲核试剂溶剂化，不利于过渡态的形成。



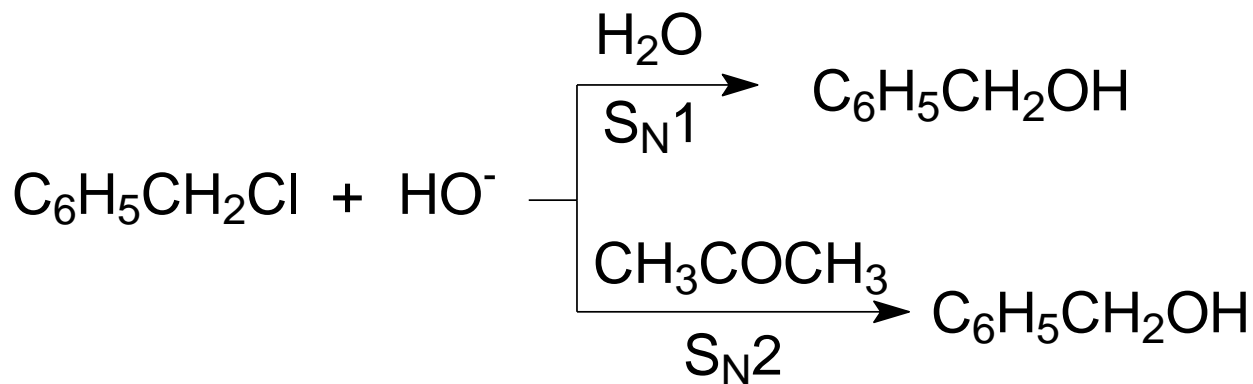
在非质子偶极溶剂中，负离子的亲核性比溶剂化的负离子强，有利于S<sub>N</sub>2反应。



溶剂	CH <sub>3</sub> OH	DMF
相对速率	1	1.2 × 10 <sup>6</sup>

不同的溶剂不仅影响S<sub>N</sub>1和S<sub>N</sub>2的活性，有时会改变它们的机理。

例如：

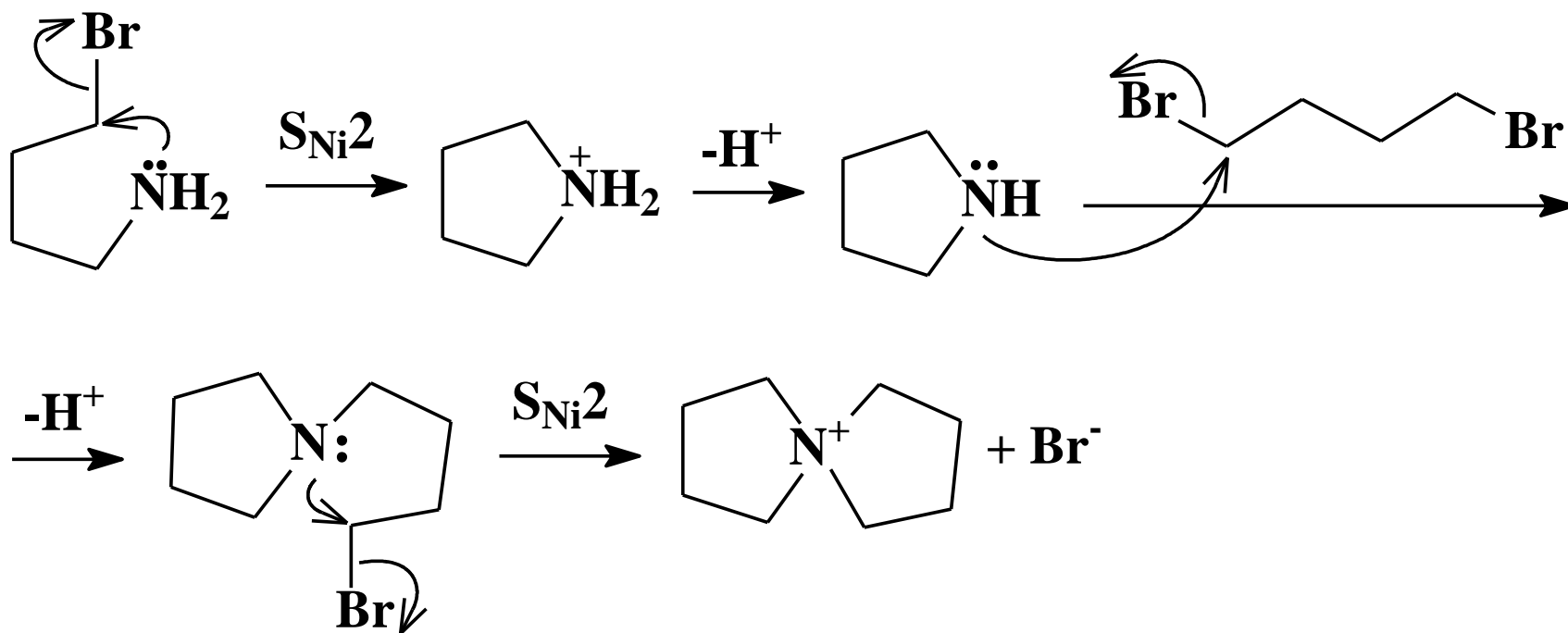


## 溶剂对反应影响的规律

- 1、质子溶剂对 $S_N1$ 反应有利，对 $S_N2$ 的影响要作具体分析。
- 2、偶极溶剂对 $S_N2$ 反应有利。（相对于 $S_N1$ 、质子溶剂而言）
- 3、极性溶剂对 $S_N1$ 反应有利，对 $S_N2$ 反应多数情况不利。  
(因为 $S_N1$ 反应过渡态极性增大， $S_N2$ 反应过渡态极性减小)
- 4、非极性溶剂对 $S_N1$ 、 $S_N2$ 反应都不利  
(**RX**不溶于非极性溶剂)。

## D. 成环的 $S_N2$ 反应

如果某化合物的离去基团和进攻试剂处于分子内合适的位置，易发生分子内的 $S_Ni$  (Substitution Nucleophilic internal) 反应，分子内的亲核取代反应一般都按 $S_N2$ 机制进行，产物是一个环状化合物。

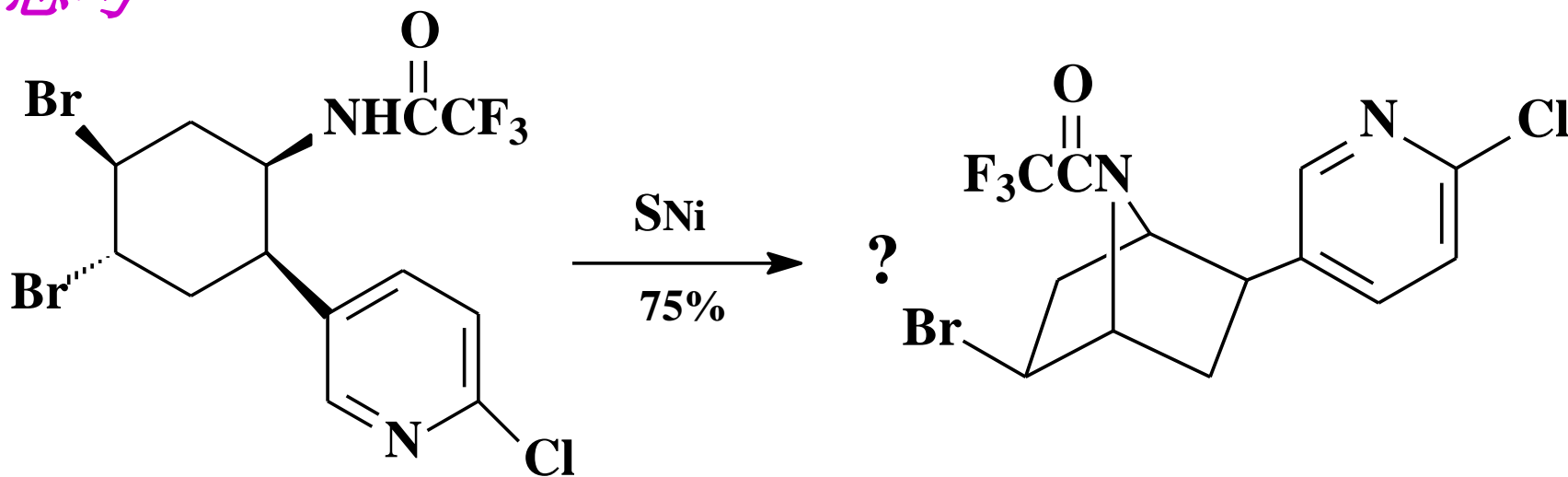


五元、六元环，成环时环张力小，过渡态势能低、活化能低，成环反应容易进行。

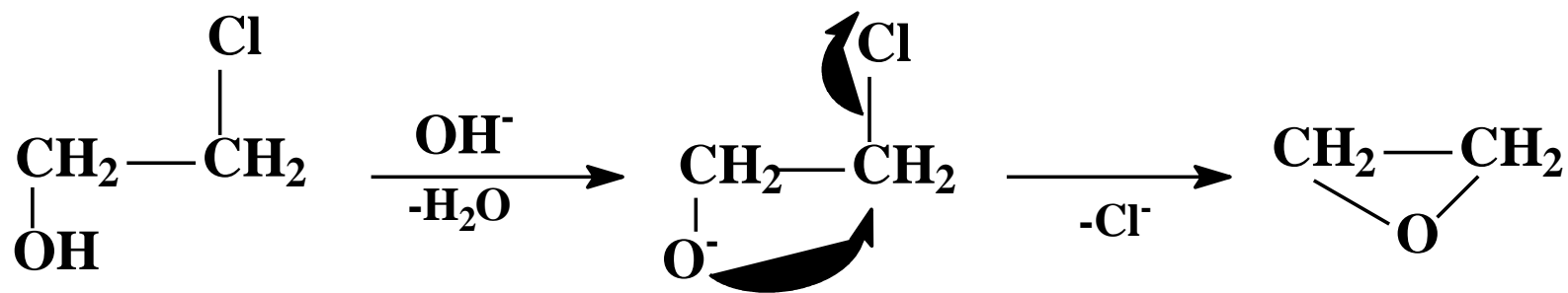
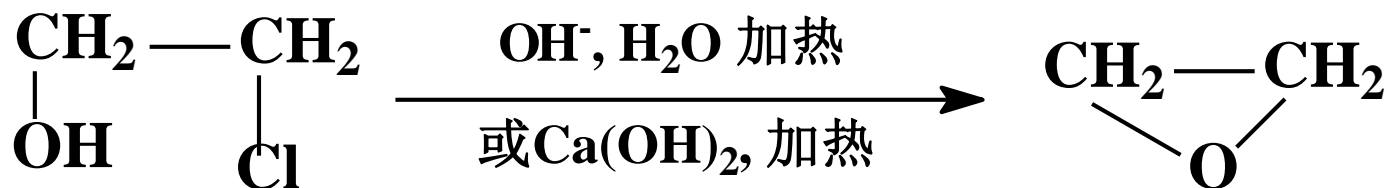


必须在稀溶液中进行

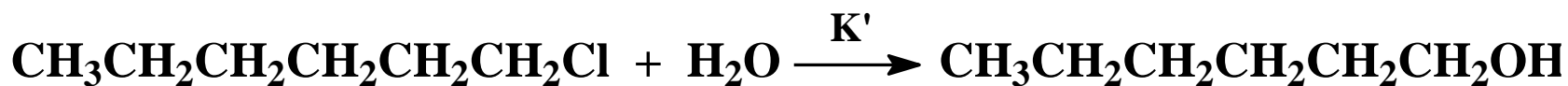
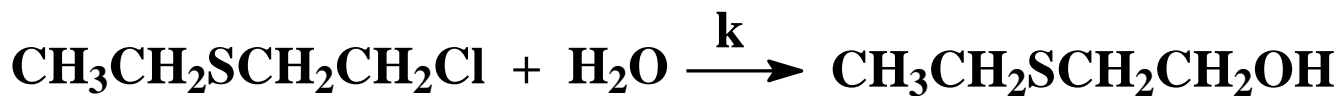
思考



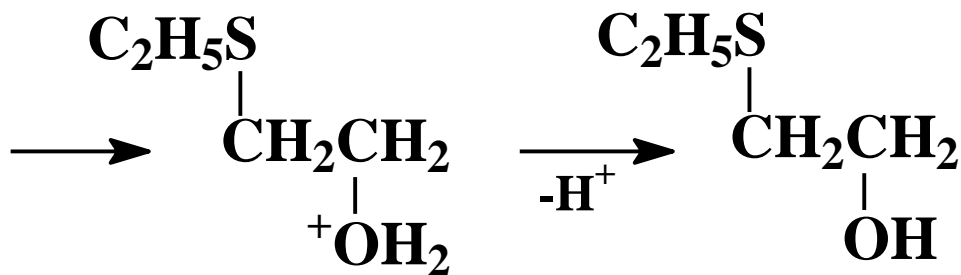
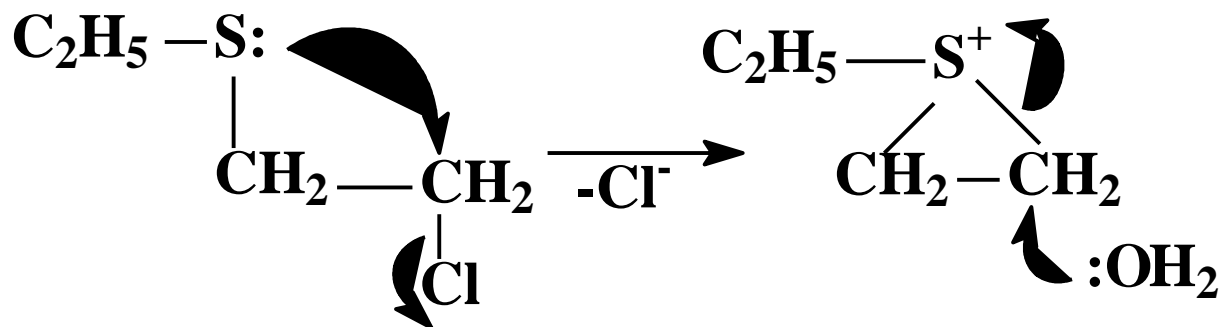
## E. 邻基参与



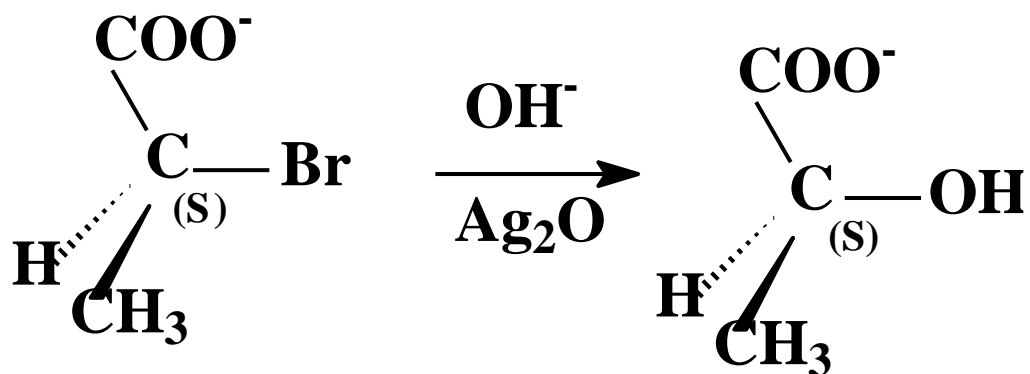
邻基参与使反应速率加快。



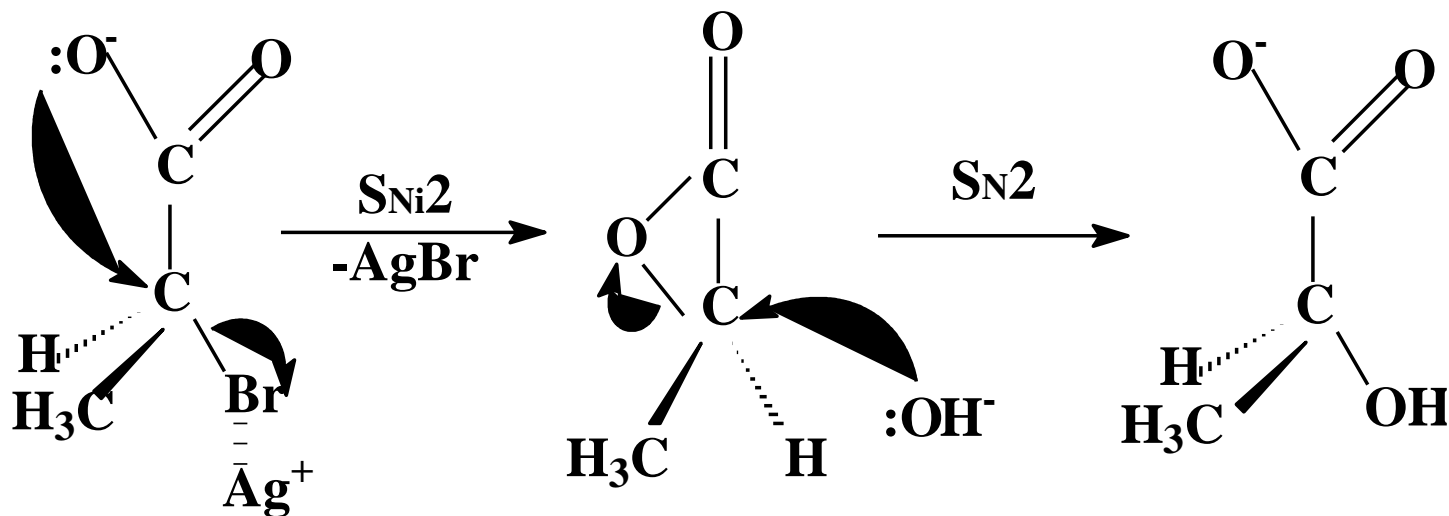
$$K : K' = 3 \times 10^3 : 1$$

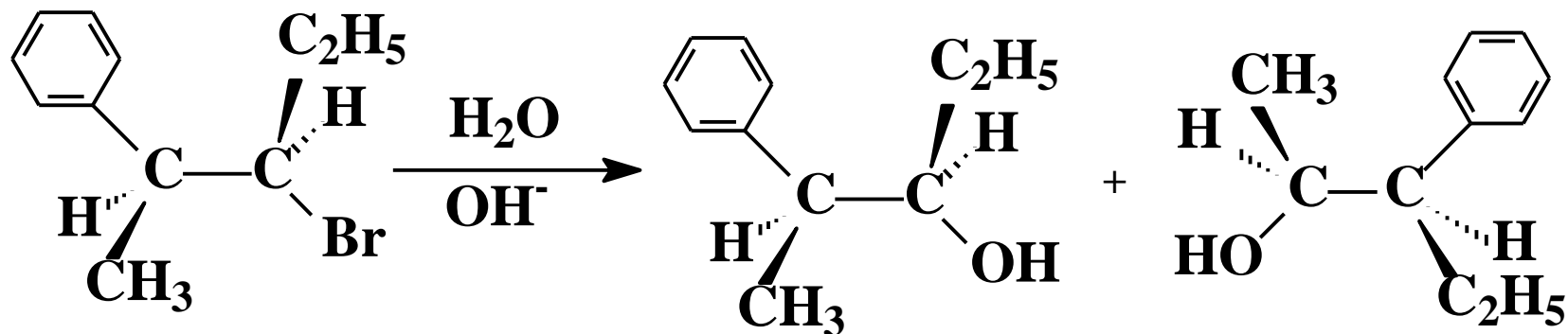
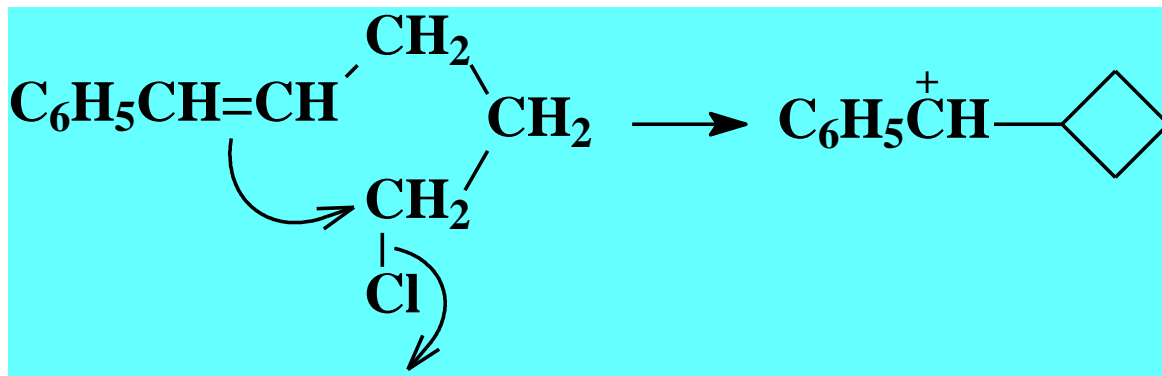
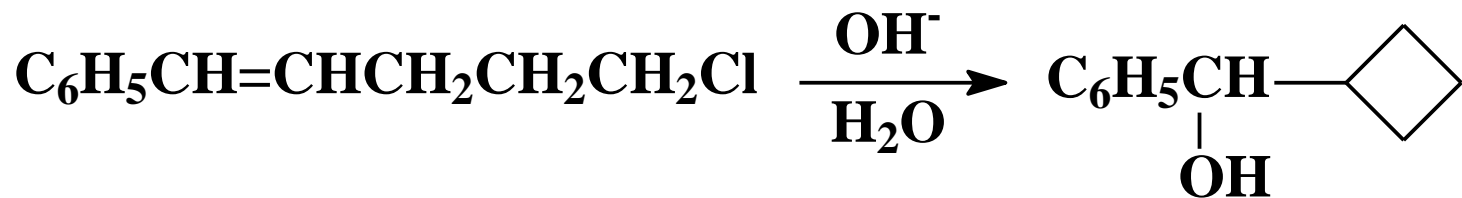


邻基参与使产物具有一定的立体化学特征,即构型保持。

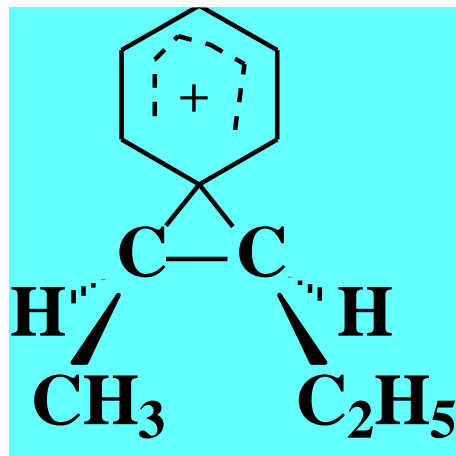


反应经历环状过渡态





中间体:



- 邻基参与有时得到一定构型的重排产物。

邻基参与的主要类型:

- (1) 含杂原子的邻近基团 (如: COO<sup>-</sup>、OH、OR、NH<sub>2</sub>、SR、Cl、Br、I ...)
- (2) 邻近双键参与
- (3) 邻近芳基参与

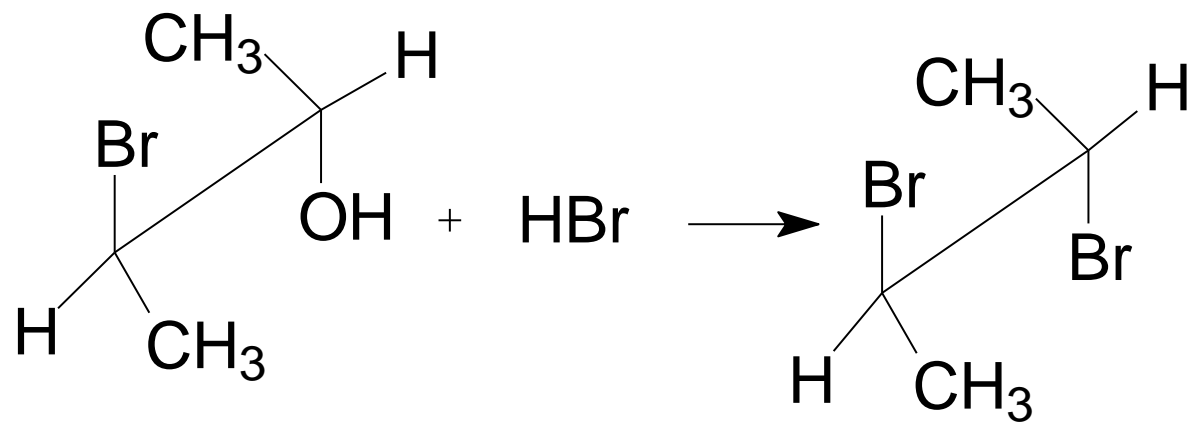
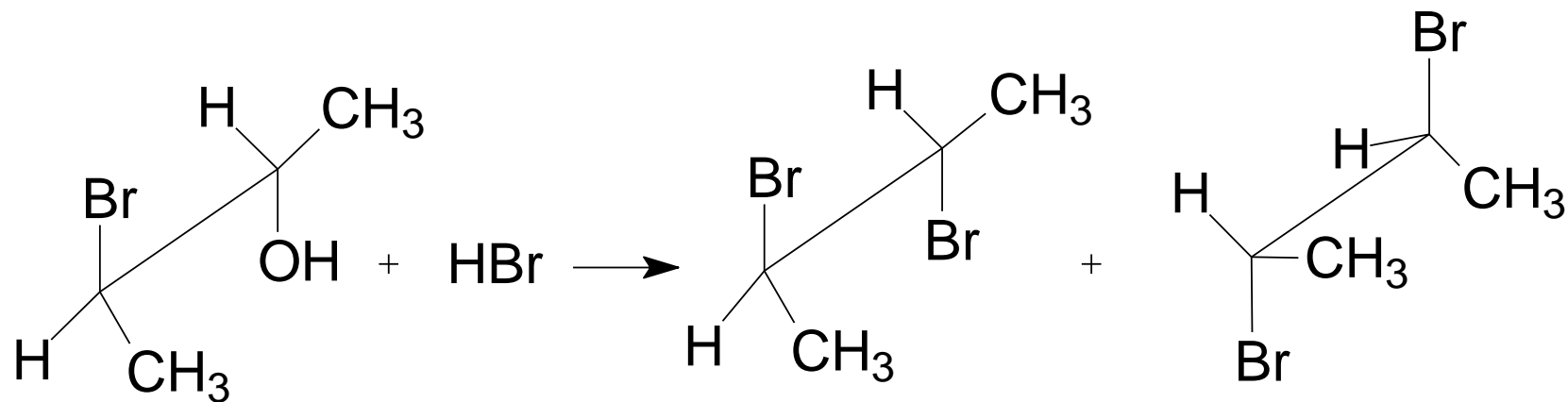
## 邻基参与的反应特征：

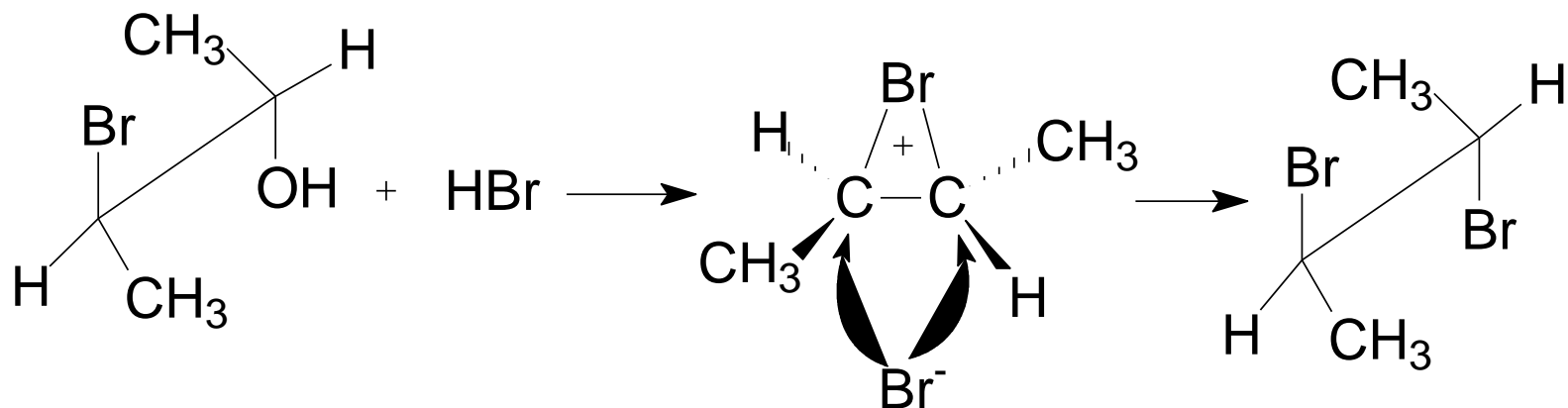
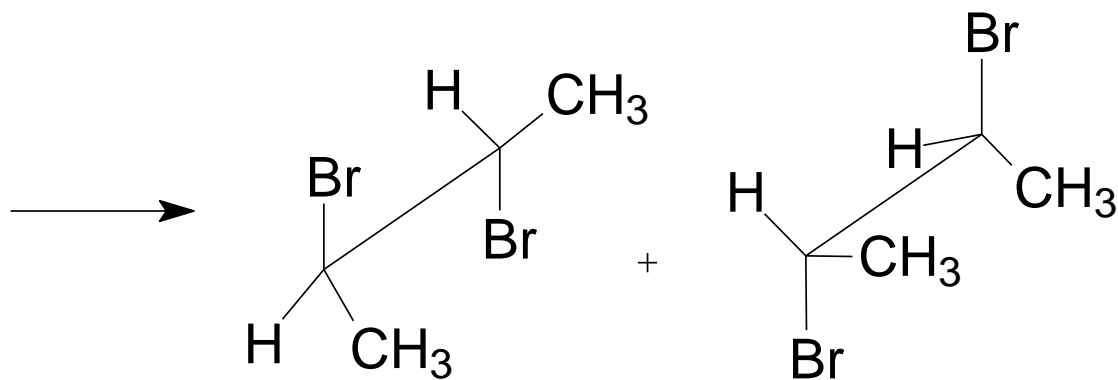
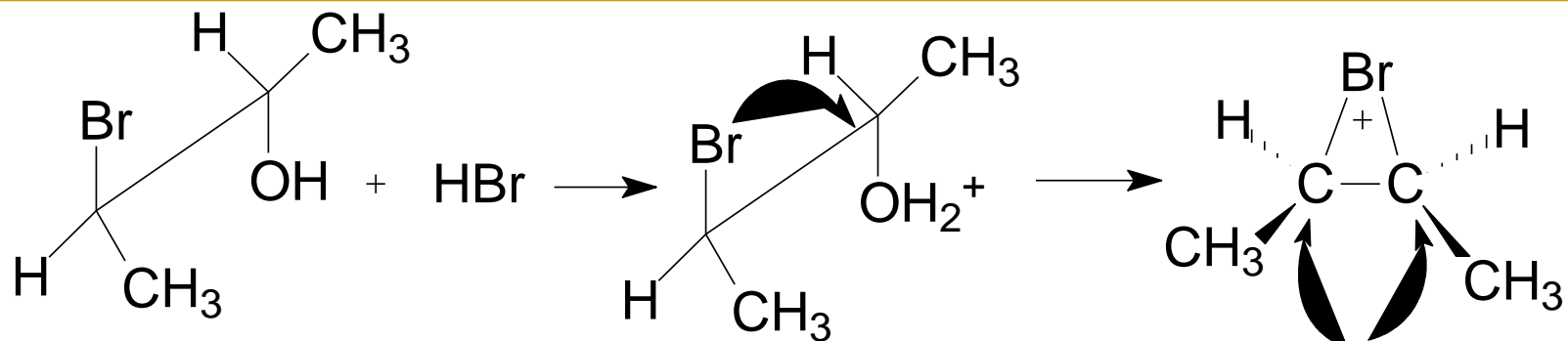
- (1) 构型保持 (反应经过两次 $S_N2$ 取代，发生两次构型转化)；
- (2) 有时得到一定构型的重排产物；
- (3) 对反应有加速作用。

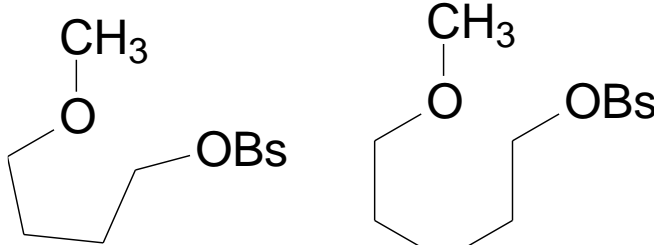
## 邻基参与的条件：

- (1) 在中心碳邻近有能提供电子的基团（基本条件）
- (2) 反应时离去基团有一定的离去倾向（不能过强，如过强很容易离开中心碳，就无需邻基的参与，可按 $S_N1$ 机理反应）；
- (3) 外加亲核试剂浓度不宜过大（因为高浓度的Nu<sup>-</sup>进攻中心碳的机会多，会导致反应按 $S_N2$ 机理进行）
- (4) 邻基与离去基团必须处于反平行的位置，以利于邻基对中心碳的进攻（背面进攻，在开链化合物中，由于碳碳键可以自由旋转，易满足这种空间要求，而对于某些环状化合物却不一定都能达到。）

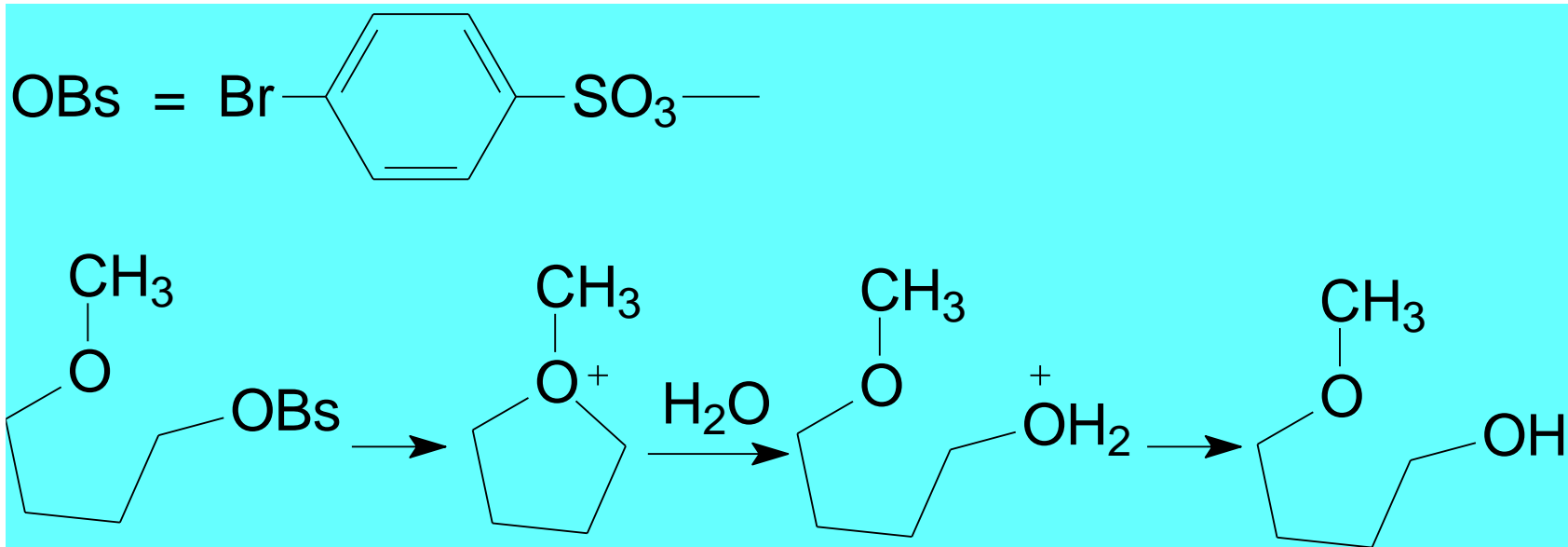
# 例 1 :



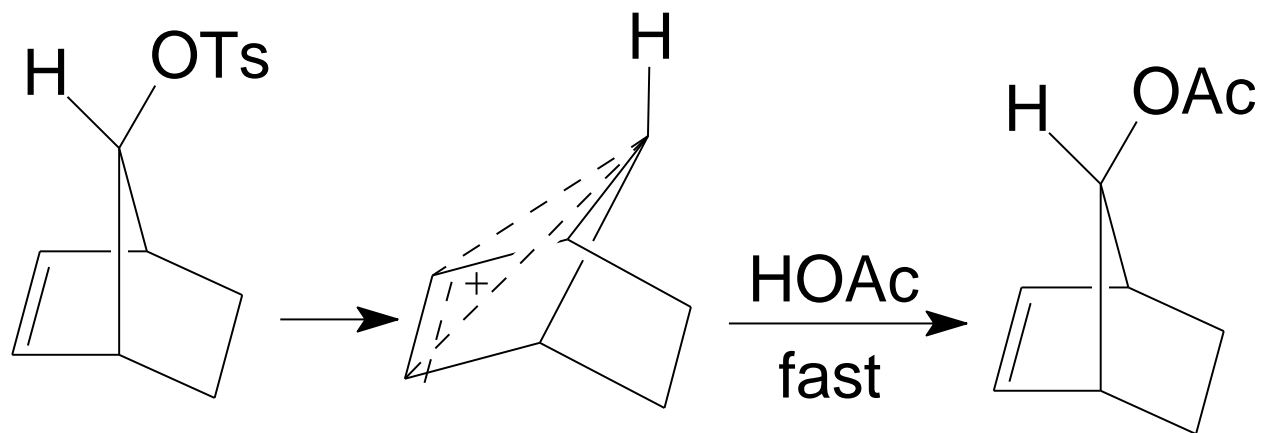
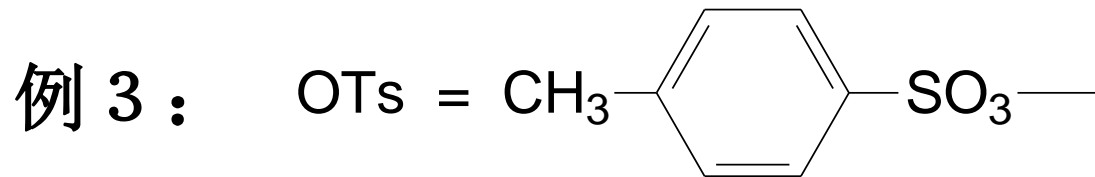


例 2:  在二氧六环水溶液中水解，

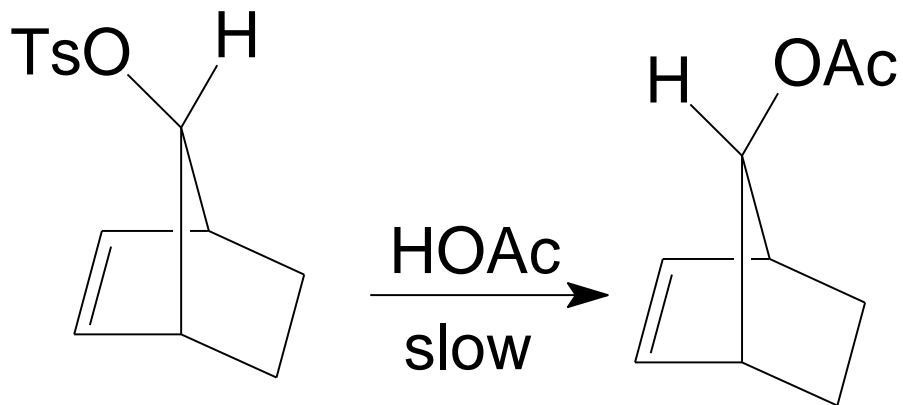
反应速度分别比预计的快654倍和123倍。



如果把CH<sub>3</sub>O- 换成CH<sub>3</sub>S-, 则这种加速反应的促进作用更加明显，因为CH<sub>3</sub>S-比CH<sub>3</sub>O-亲核性强，可更有效的参与取代反应。



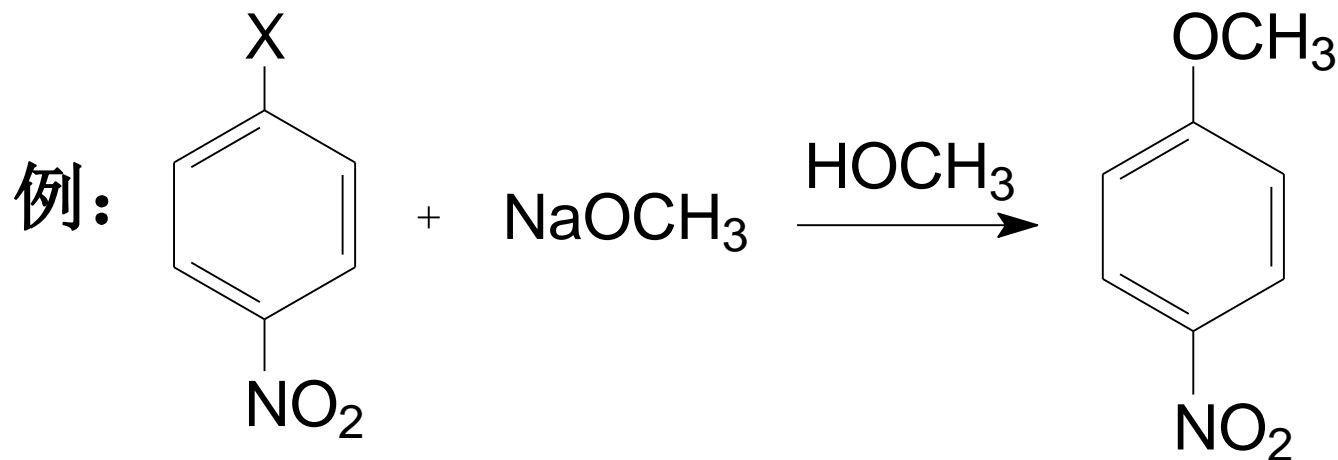
构型保持



构型反转

## 五. 芳环上的亲核取代

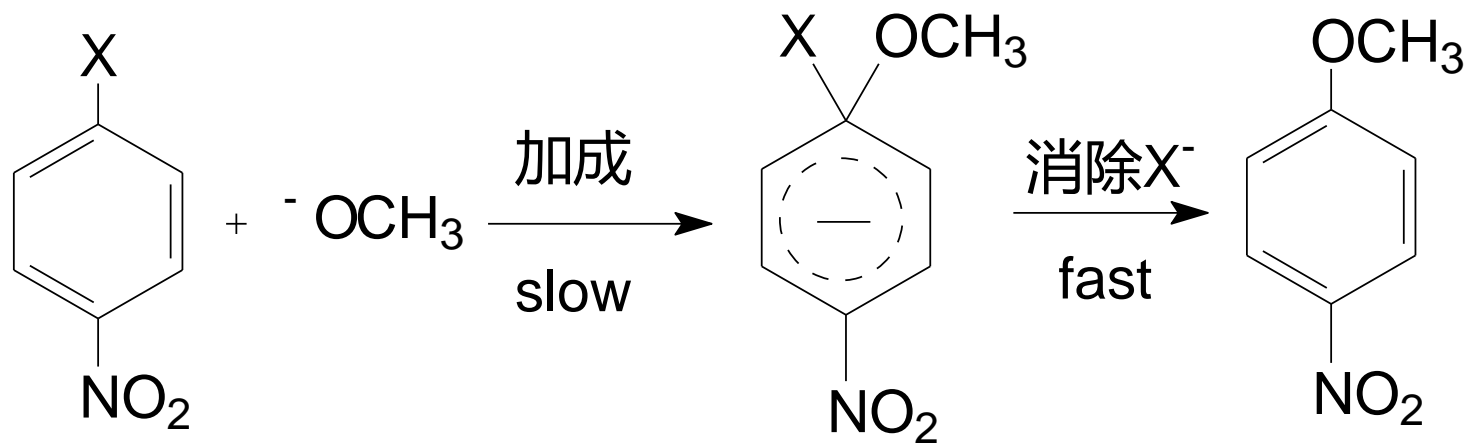
直接连在芳环上的卤原子不活泼，一般情况下不发生亲核取代反应，但当邻、对位有吸电子基团存在时，可以发生水解、醇解、氰解、氨解等亲核取代。



X	Cl	Br	I
相对速度	1	0.74	0.38

与脂肪卤代烃  
亲核取代活性  
顺序相反？

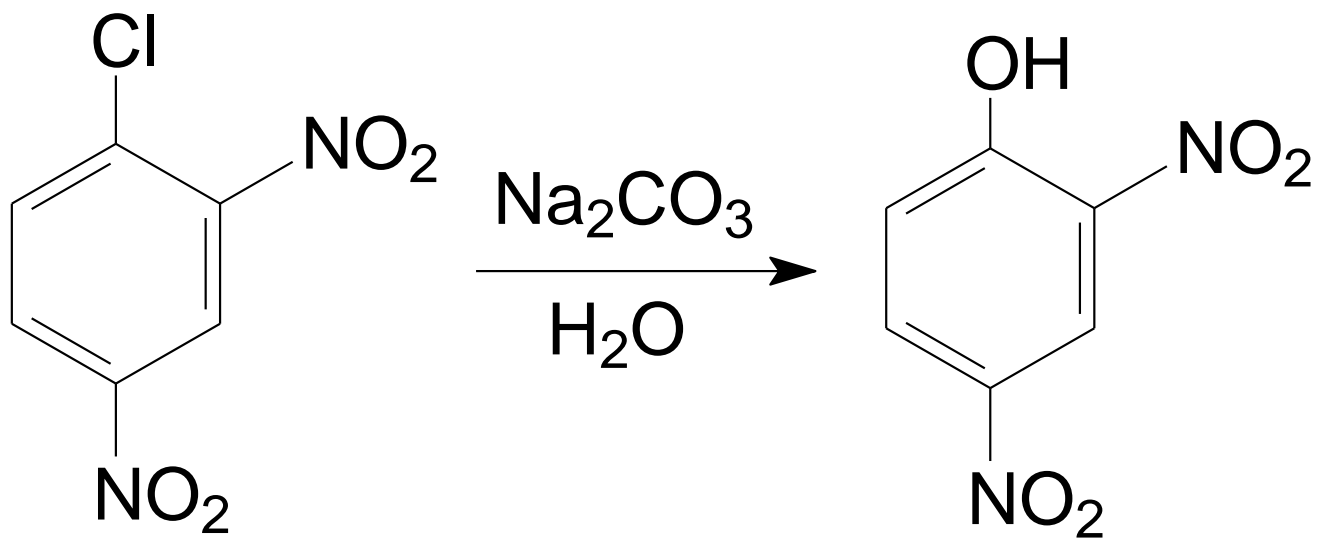
因为ArX的亲核取代反应不是S<sub>N</sub>1或S<sub>N</sub>2机理，而是加成-消除机理。



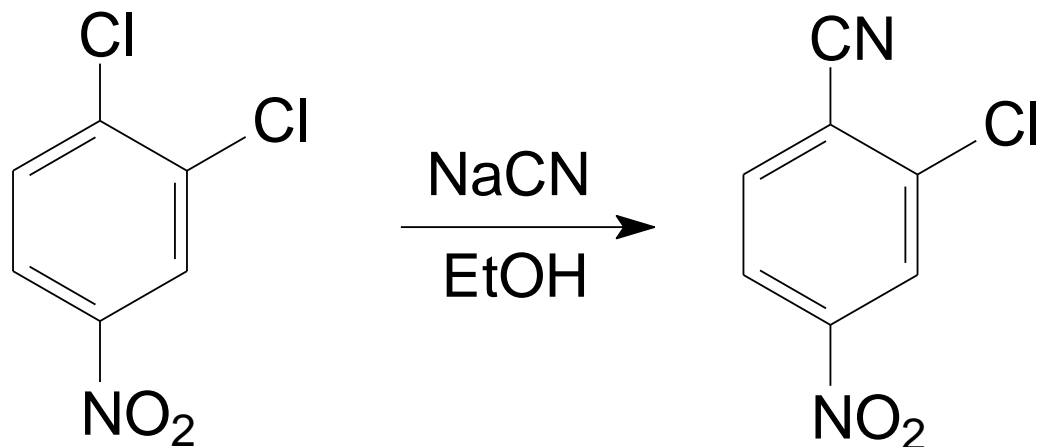
σ-络合物

由于中间体带负电荷，故电负性较强的 $X^-$ ，有利于负电荷的分散，可提高相应中间体的稳定性，使反应速度较快。虽然C-I键比较活泼，易断裂，但是涉及C-X键断裂的第二步对整个反应速度的影响不大。所以 $ArX$ 在芳环上发生亲核取代反应活性主要取决于卤素的电负性，电负性大，活性高。

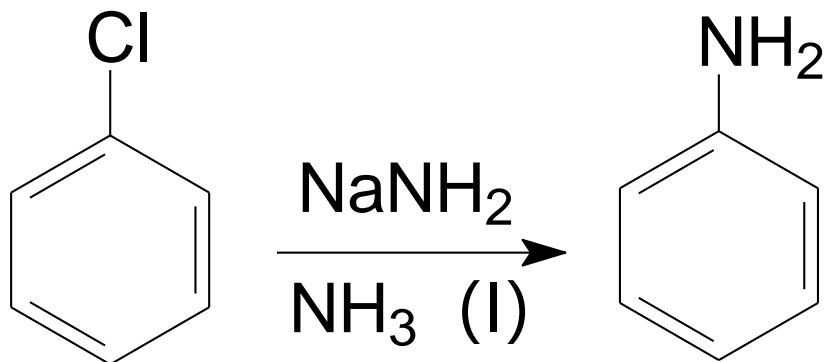
苯环上连有二个NO<sub>2</sub>，活化程度更高。

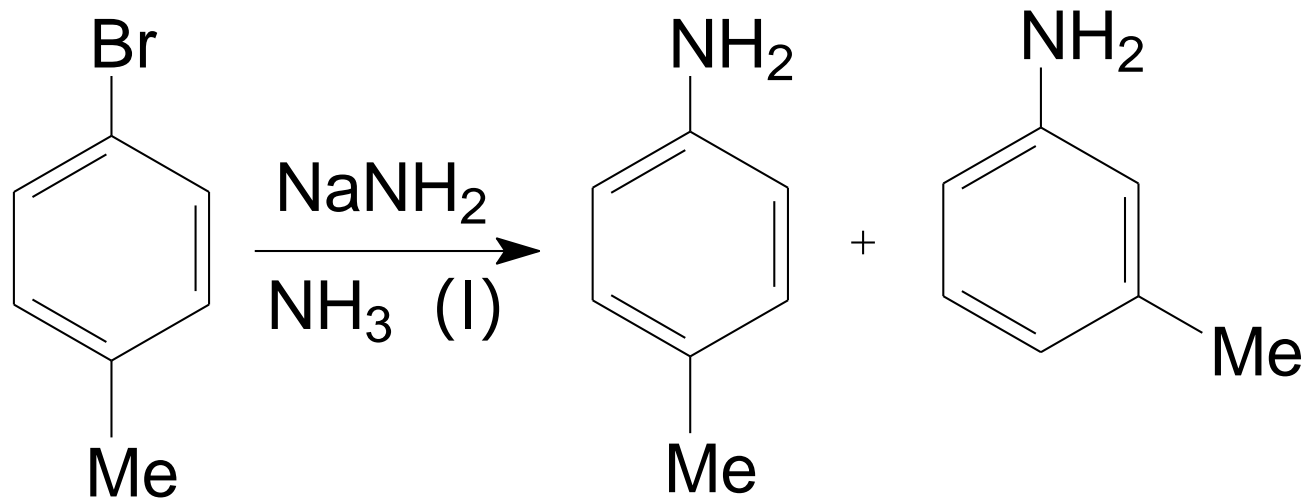


吸电子基对间位-X的活化作用很弱，即处在吸电子基团间位的-X不能被取代。

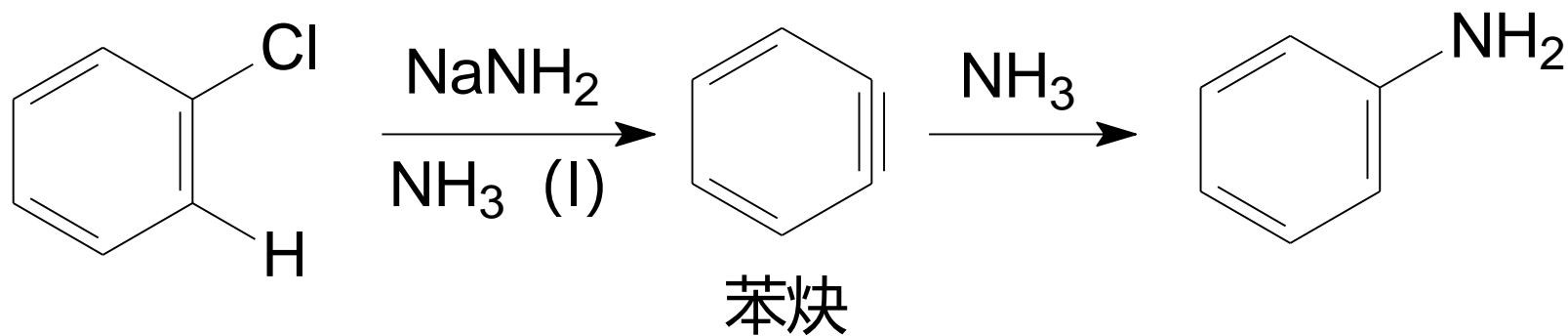


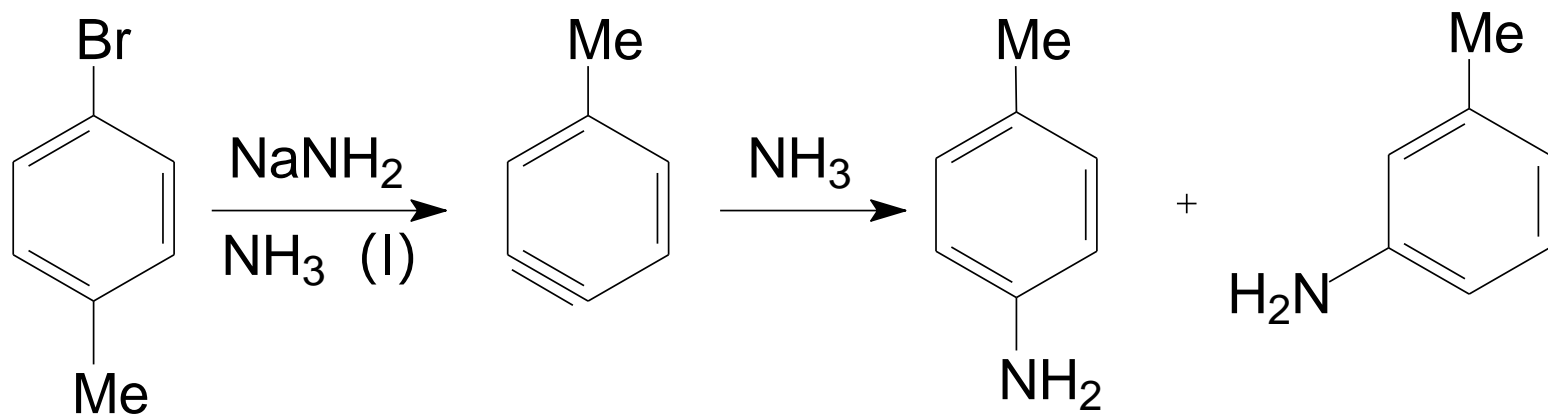
一般的ArX（未活化的）与强碱（常用NaNH<sub>2</sub>）作用可以发生亲核取代。



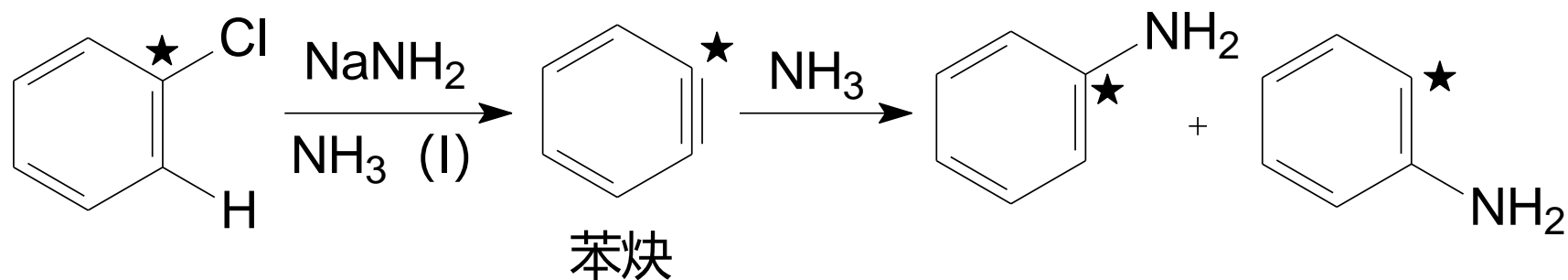


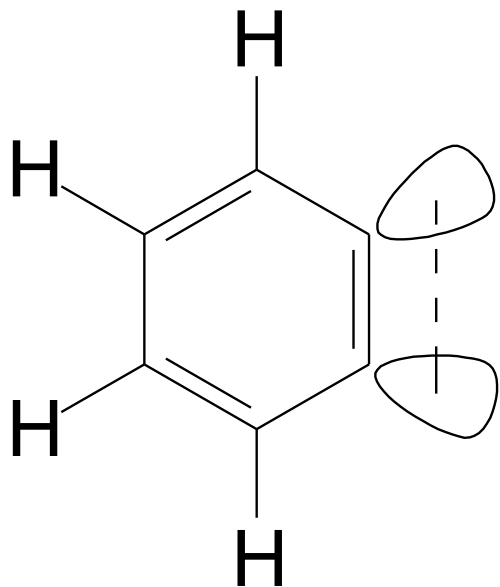
如用对溴甲苯反应，实验发现形成两种产物，研究证明，此反应按另一种机理进行，即**消除加成机理**：



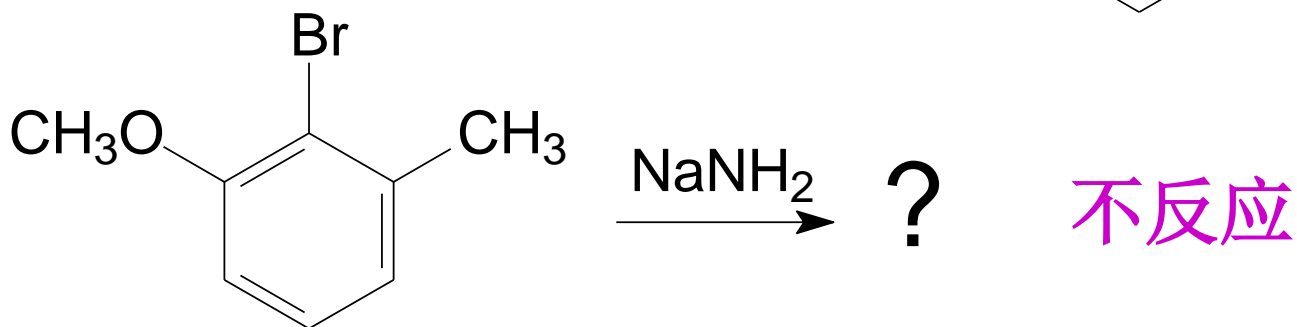
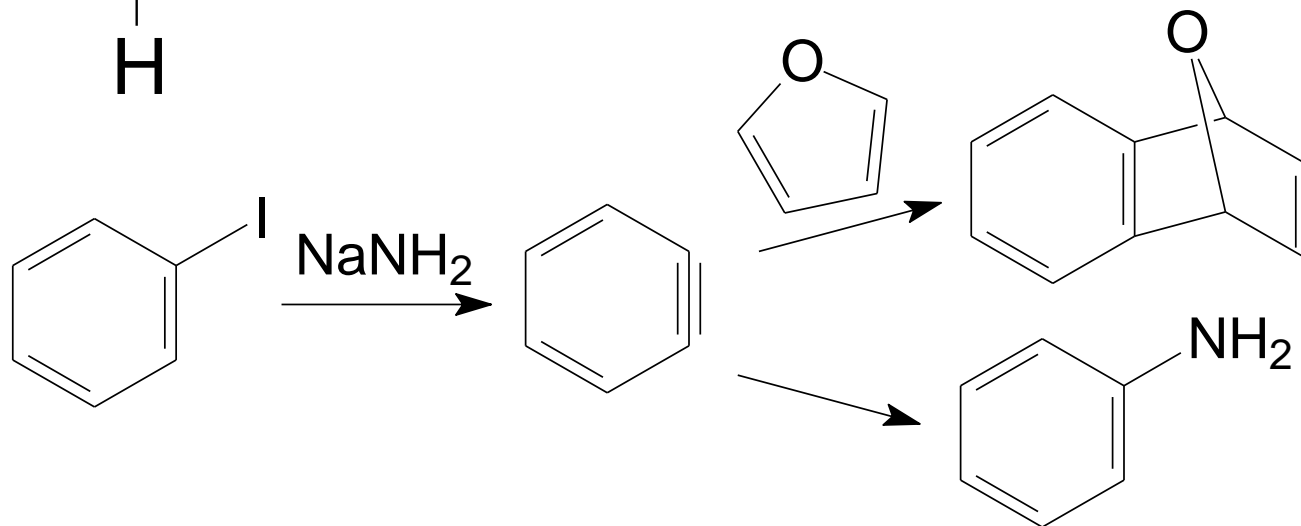


如用同位素标记PhCl, 也得到两种产物





苯炔是一个活泼的中间体，两个三键碳之间，有一个由 $sp^2$ 轨道侧面交盖而形成的 $\pi$ 键，与苯环的大 $\pi$ 键垂直，这种交盖程度较小，是一种较弱的键，比炔烃分子中的三键要弱得多，故苯炔高度活泼。

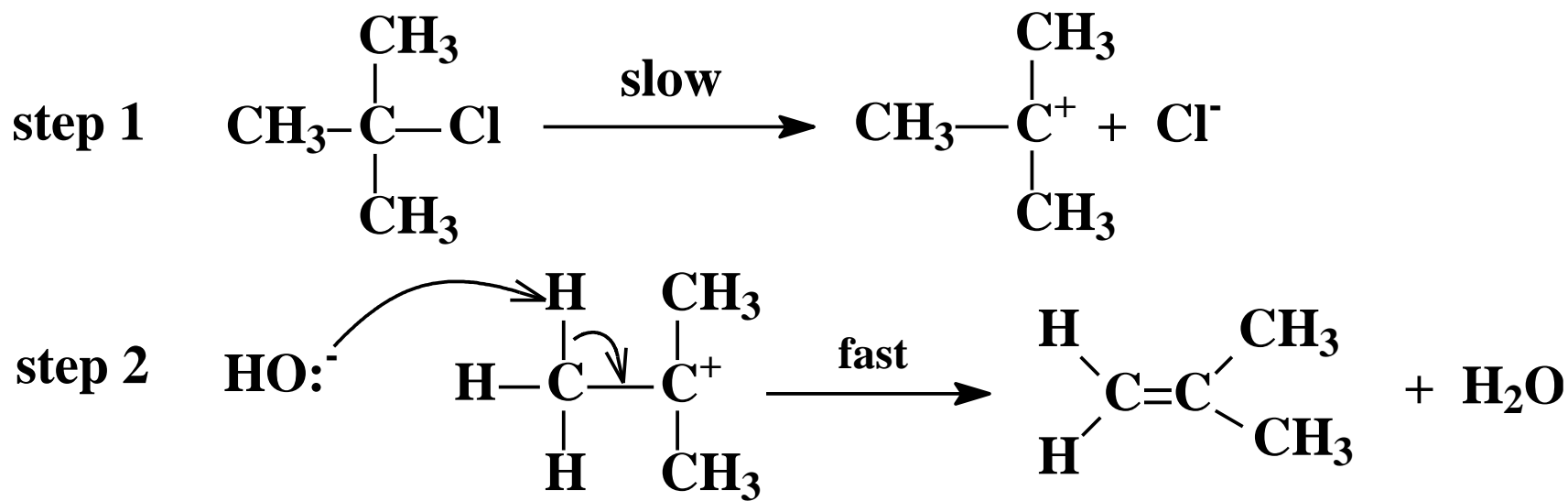


## 六. 消除反应 (Elimination reaction)的机理

三种机理：单分子消除 (E1)、双分子消除 (E2)、单分子共轭碱消除 (E1cb)

### 1. 三种消除机理

#### (1) 单分子消除 (E1)



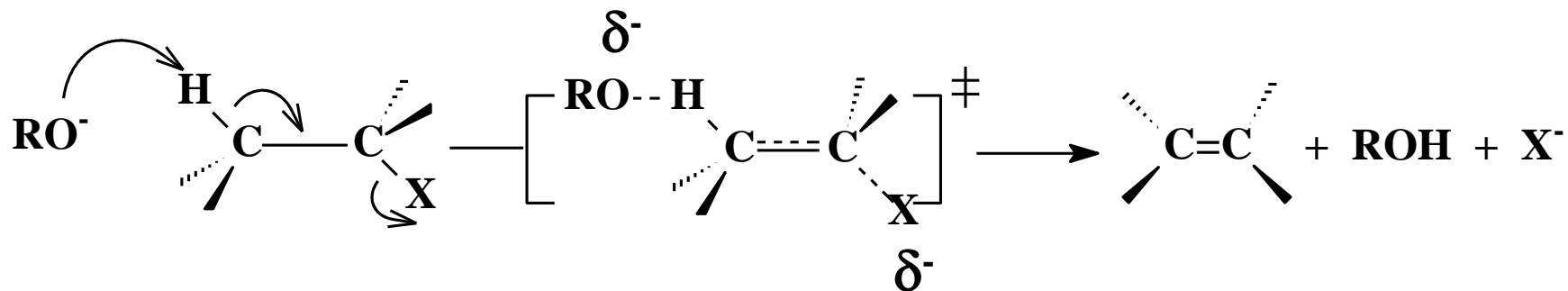
第一步是C-Br的断裂，形成C<sup>+</sup>，第二步，C<sup>+</sup>经过第二个过渡态失去β-H（被碱接收）而生成烯烃，在第一步决速步骤中，只涉及RX分子，所以叫作单分子消除，用E1表示。

## E – Elimination

### 1 – 单分子

E1反应的第一步和S<sub>N</sub>1相同，因此二者具有某些类似的特征，在动力学上是一级反应，结构允许的情况下，常伴随有重排。

## (2) 双分子消除反应(E2)



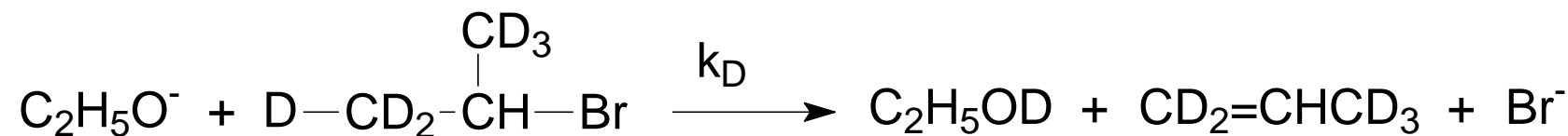
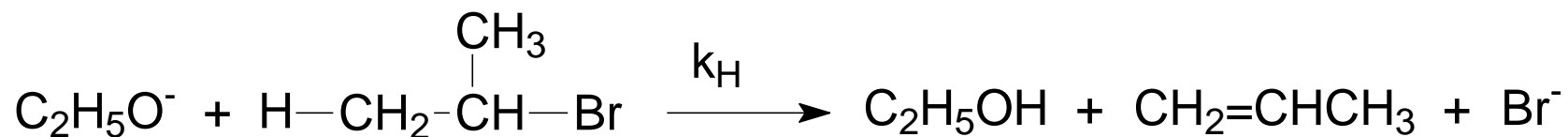
**C-H** 与 **C-Br** 的断裂和 **C-C**  $\pi$  键的形成是协同进行的，反应一步完成，**RX** 与碱都参与形成过渡态，所以叫作双分子消除，用 **E2** 表示。

**E2** 和 **S<sub>N</sub>2** 类似, 动力学上为二级反应, 不发生重排。

并且，在**E2**的决速步骤中涉及**C-H**键的断裂，所以有较大的同位素效应。

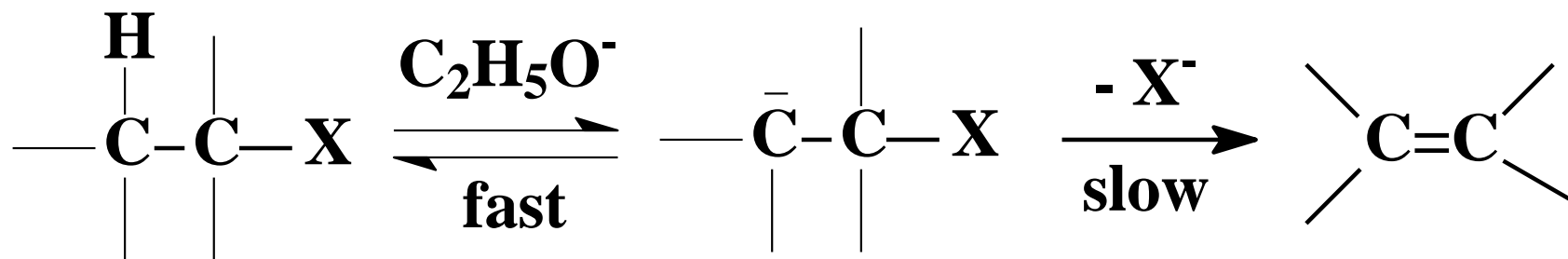
同位素效应：反应体系中由于有同位素标记原子存在而造成对反应速率影响。如果在决速步骤中，涉及这个原子键的断裂，那么该原子的较重同位素所参加的反应将变得很慢。

例：



$$k_{\text{H}} / k_{\text{D}} = 7$$

### (3) 单分子共轭碱消除反应(E1cb)



由于这种反应过程是通过反应物的共轭碱进行的，故将其叫作单分子共轭碱消除，用 **E1cb** 表示。

历程分两步进行，中间产物是  $\text{C}^-$ ，决速步骤是失去  $\text{X}^-$  的这一步。

简单的  $\text{RX}$  不起 **E1cb** 反应，只有当  $\beta\text{-C}$  上连有  $-\text{NO}_2$ ， $-\text{C}=\text{O}$ ， $-\text{CN}$  等吸电子取代基时，反应才按 **E1cb** 历程进行。这里只作简单介绍。

## 2. 影响消除反应机理及其活性的因素

### (1) 烃基的结构

与 $S_N1$ 类似， $E1$ 消除的相对活性  $3^\circ RX > 2^\circ RX > 1^\circ RX$ ;

烯丙型的 $RX$ ，如果能消除生成共轭二烯，则消除活性特别高；

$E2$ 与 $S_N2$ 有类似性，但结构与活性的关系完全不同；

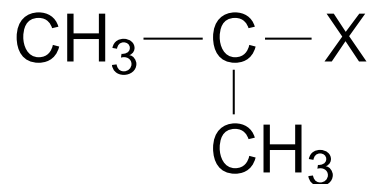
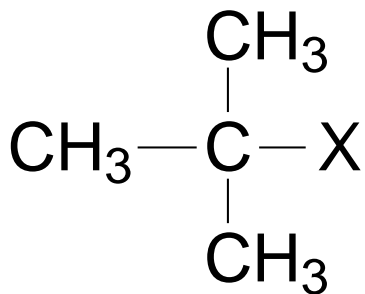
$S_N2$  反应活性  $1^\circ RX > 2^\circ RX > 3^\circ RX$

$E2$   $3^\circ RX > 2^\circ RX > 1^\circ RX$

---

因为在 $S_N2$ 中，亲核试剂进攻中心碳，空间因素影响起决定作用，故 $3^\circ\text{RX}$ 的活性最低。

在 $E2$ 中，碱进攻 $\beta\text{-H}$ ，这种进攻受 $\alpha\text{-C}$ 上的基团的空间位阻影响较小，相反， $\alpha\text{-C}$ 上所连的烷基越多， $\beta\text{-H}$ 的数目越多，被碱进攻的机会越多；并且， $3^\circ\text{RX}$ 消除以后，产物双键上所连的烃基数目越多，烯烃的稳定性相对较高。



$\beta$ -H

9

6

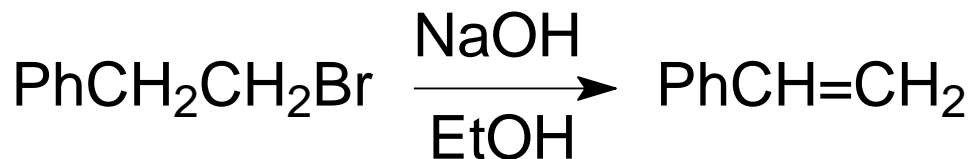
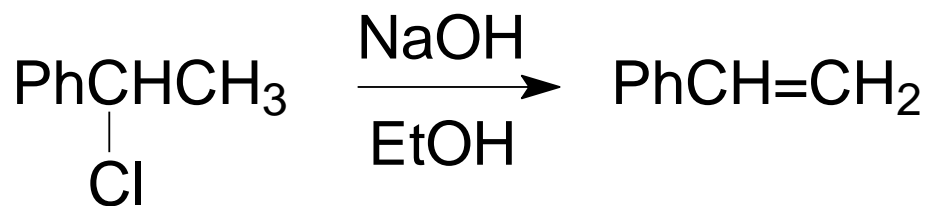
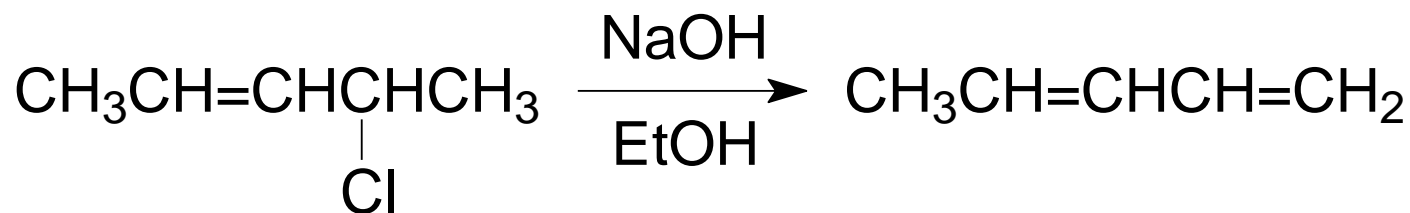
3

总之，不论是E1或E2，RX的消除活性顺序：



烯丙型、苄基型的卤代烃消除后，可形成稳定的共轭烯烃，所以具有更高的消除活性。

有些卤代烃，不是烯丙型或苄基型，但消除后能形成共轭烯烃，这时RX也有很高的活性。



## (2) 卤素的种类

烃基相同时，消除反应活性顺序： $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI}$   
不论是E1或E2，卤素总要带着一对电子离去，故有较好离去基团的卤代烃，活性较高。

## (3) 碱

只有E2反应与试剂碱性强弱、浓度有关；高浓度的强碱试剂可提高E2反应速率。E1反应不受试剂的碱性和浓度直接影响

## (4) 溶剂

极性大的溶剂有利于E1反应而不利于E2反应（与 $\text{S}_{\text{N}}$ 相似）

## 小结:

①从R的结构看， $3^\circ\text{RX}$ 倾向于E1， $1^\circ\text{RX}$ 倾向于E2， $2^\circ\text{RX}$ 居中；

②高浓度的强碱利于E2，低浓度的弱碱有利于E1；

③高极性溶剂有利于E1，低极性溶剂有利于E2；

改变反应条件，可使某种RX的消除由一种机理转向另一种机理。

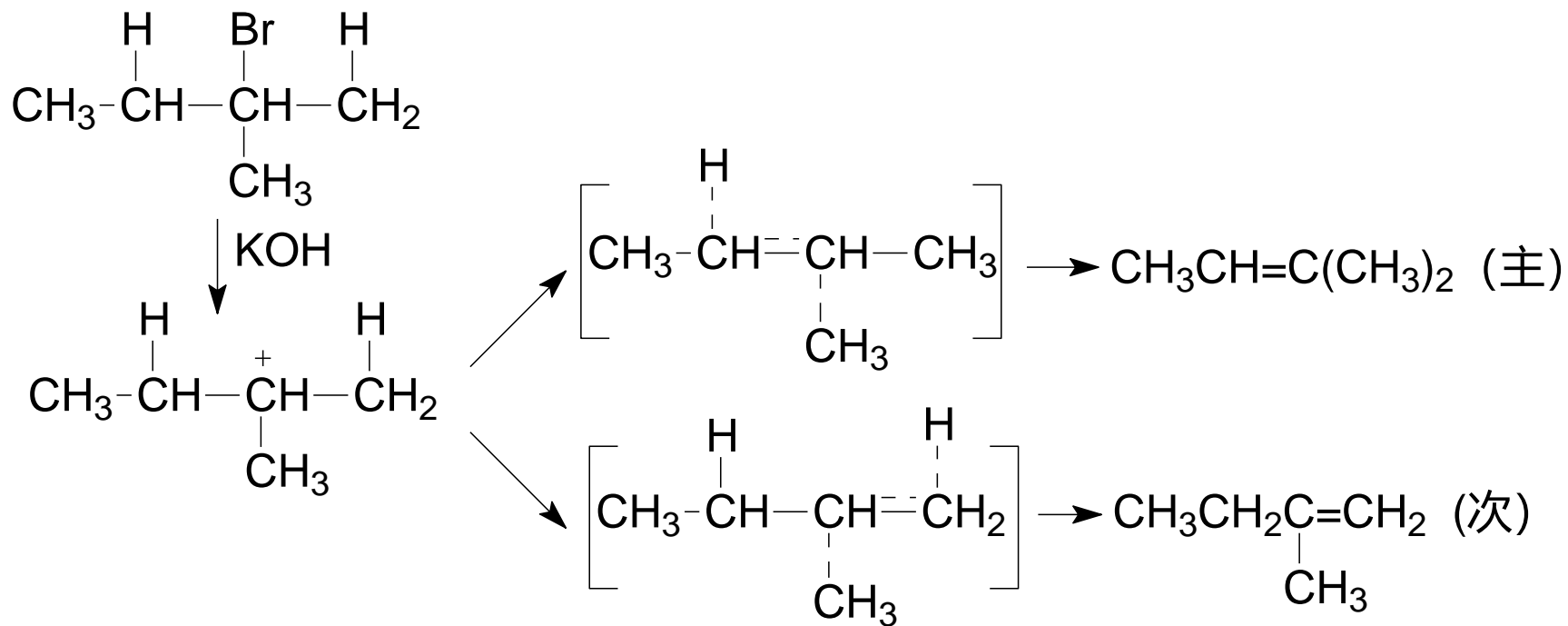
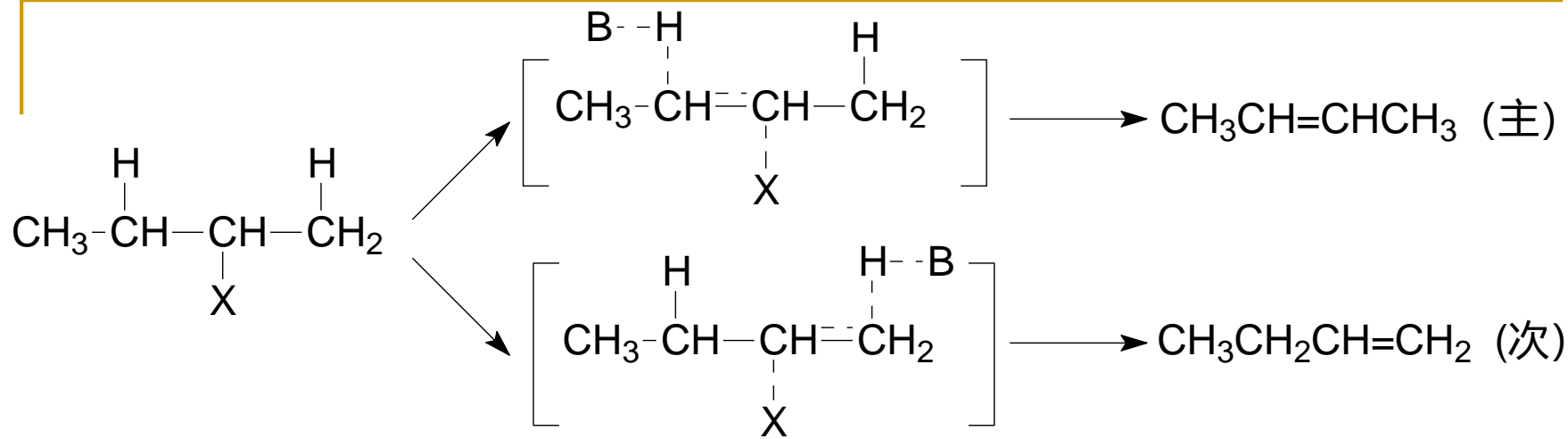
### 3. 消除反应的方向

**RX**的消除是一种定向反应,其**消除取向遵循扎依柴夫规则**。

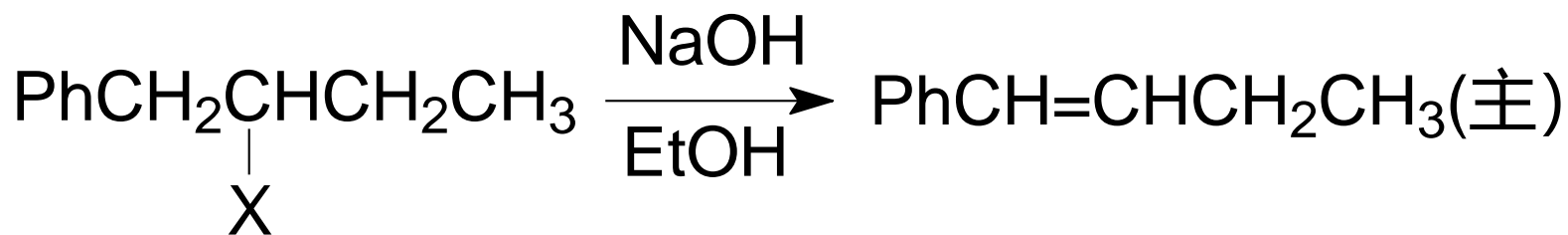
**E2反应**中,碱进攻 $\beta$ -H, X离开中心碳,经过过渡态生成烯烃,当有两种不同的 $\beta$ -H时,碱先进攻哪个 $\beta$ -H决定于相应过渡态的稳定性,由于过渡态已有部分双键形成,所以**能够稳定烯烃产物的因素,也能够稳定相应的过渡态**。

**E1反应**,第一步是C-X键的断裂,生成 $C^+$ ,产物的取向与这一步无关,决定产物取向的是第二步,与

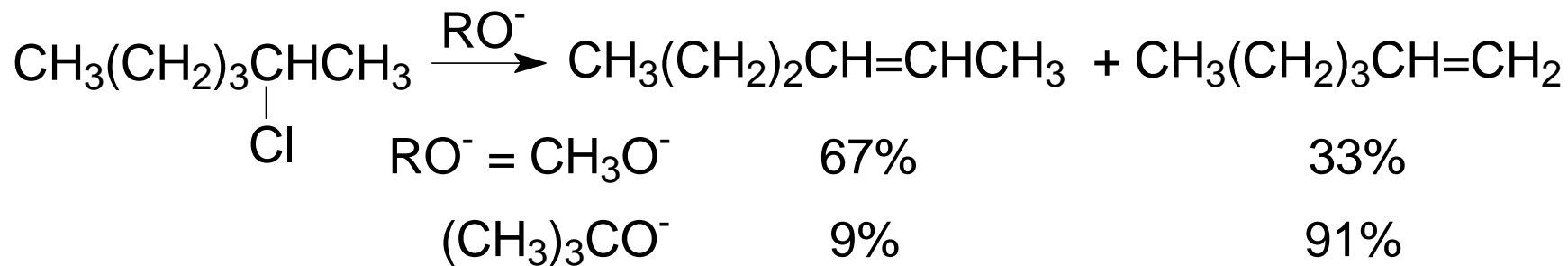
**E2类似,生成双键上有较多烷基的烯烃**。



总之，无论是E1或E2，消除的取向都是由产物烯烃的稳定性决定的，总是优先生成双键上烷基较多的烯烃。



（优先生成稳定的共轭烯烃）

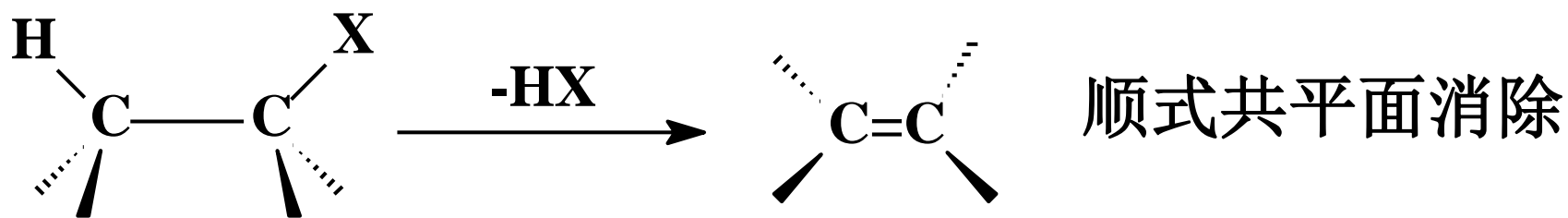
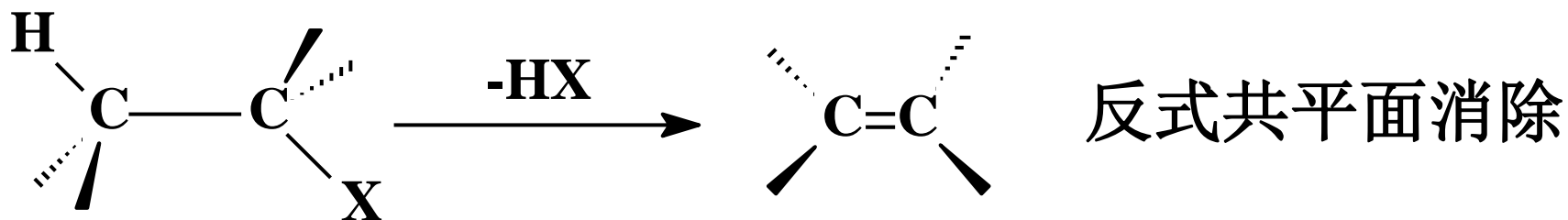


此例说明**碱试剂体积大小对消除取向的影响**， $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$  体积大，它与 $2^\circ\text{H}$ 接近比较困难，而夺取末端氢相对容易，故得到双键烷基较少的烯烃。

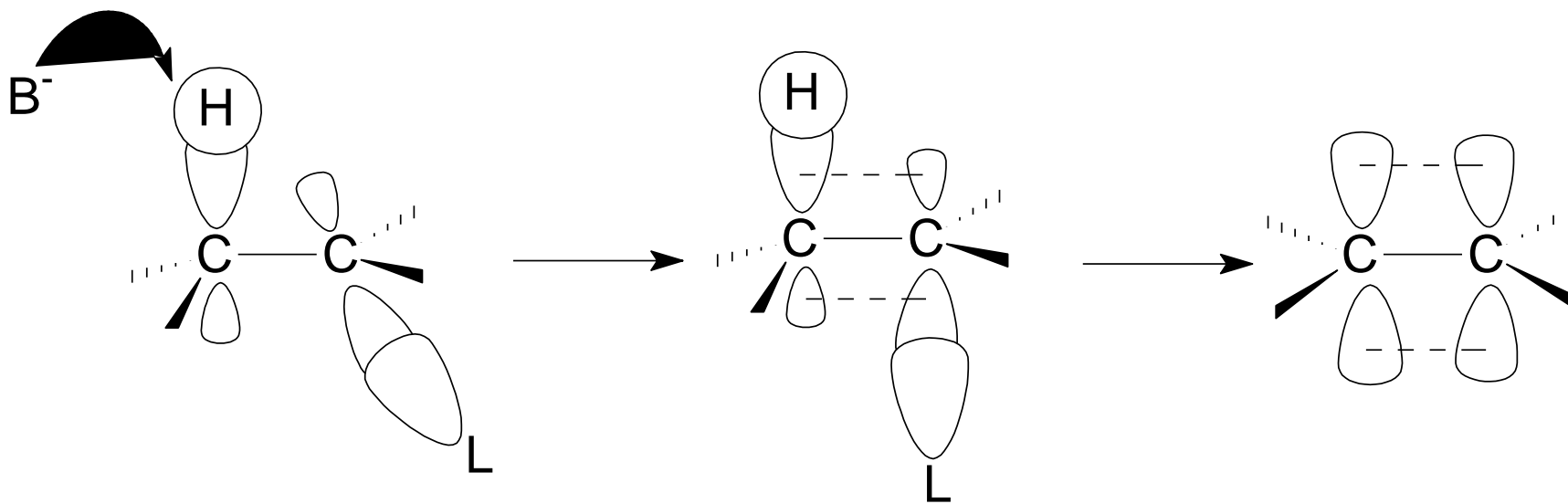
## 4. E2反应的立体化学

在E2反应中，C-X 和 C-H 键逐渐断裂， $\pi$ 键逐渐形成，如果两个被消除的基团（X和H）和与它们相连的两个C处于共平面关系，即X-C-C-H在同一平面上，在形成过渡态时，两个变形的 $sp^3$ 杂化轨道可以较多地重叠（形成部分 $\pi$ 键）而降低能量，有利于消除反应的进行。能满足这种共平面的几何要求的有顺叠和反叠两种。

- 消除需符合共平面几何要求 ( $\text{H-C-C-X}$  共平面)



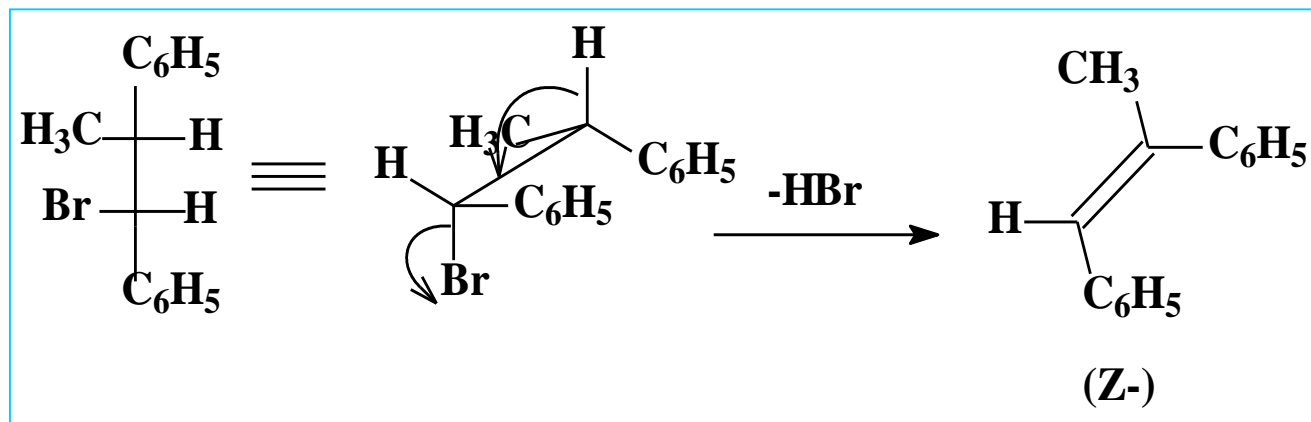
由于反叠是能量较低的优势构象，而且当X、H处于反平行关系时，对于碱进攻 $\beta$ -H和X的离开都是有利的，所以大多数E2消除为反式消除。



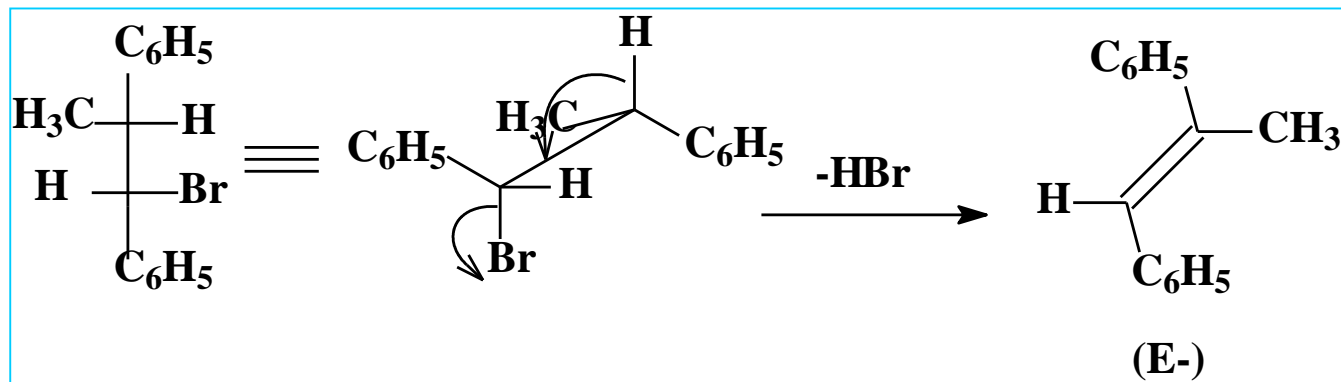
变形的 $sp^3$ 轨道  
(部分交盖)

- 在少数情况下，由于几何原因，当分子达不到反叠构象时，则用顺式消除。

•对一定构型的反应物，按E2机理进行消除，在写消除产物时，必须把被消除的两个基团放在反式共平面的位置。

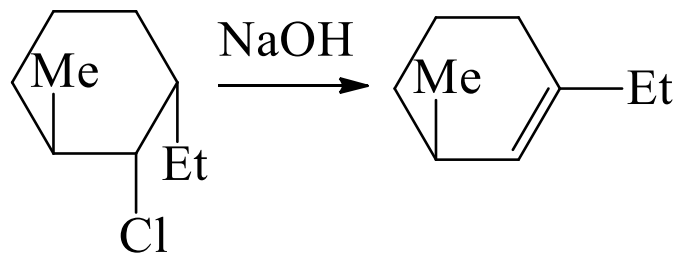


反式共平面消除



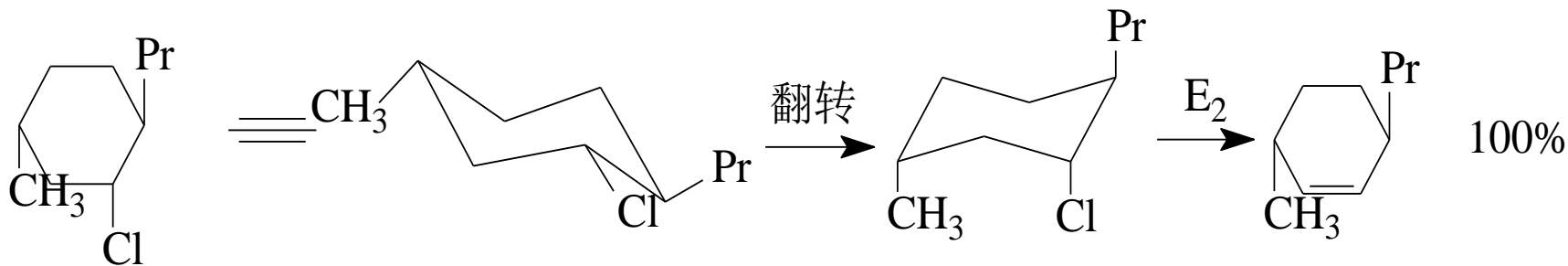
反式共平面消除

环烷烃的消除也一样：

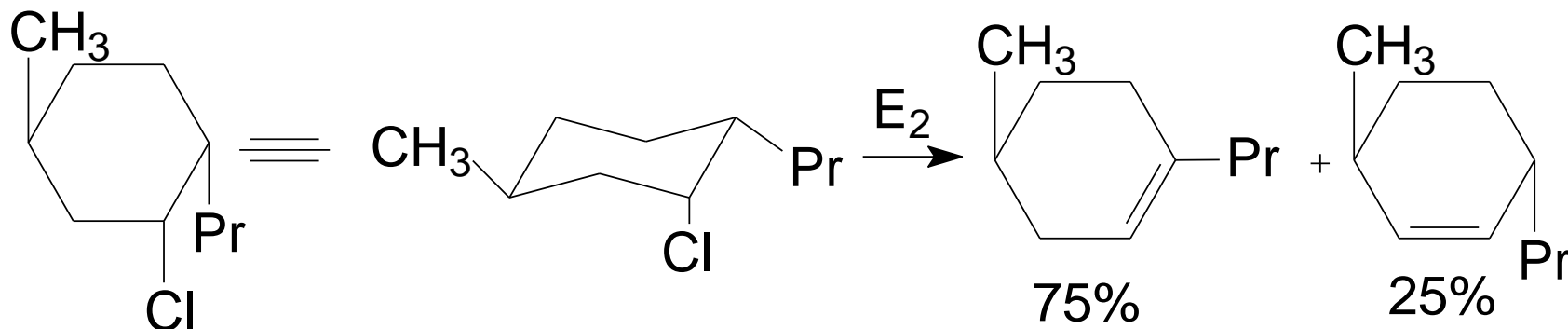


卤代环烷烃进行 E2 消除，X总是优先与反式  $\beta$ -H消除，在有两种  $\beta$ -H的情况下，优势产物由扎依柴夫规则决定；

注意：为满足反式共平面的关系，消除基团必须处在a键上。



(优势构象，不满足反式共平面)

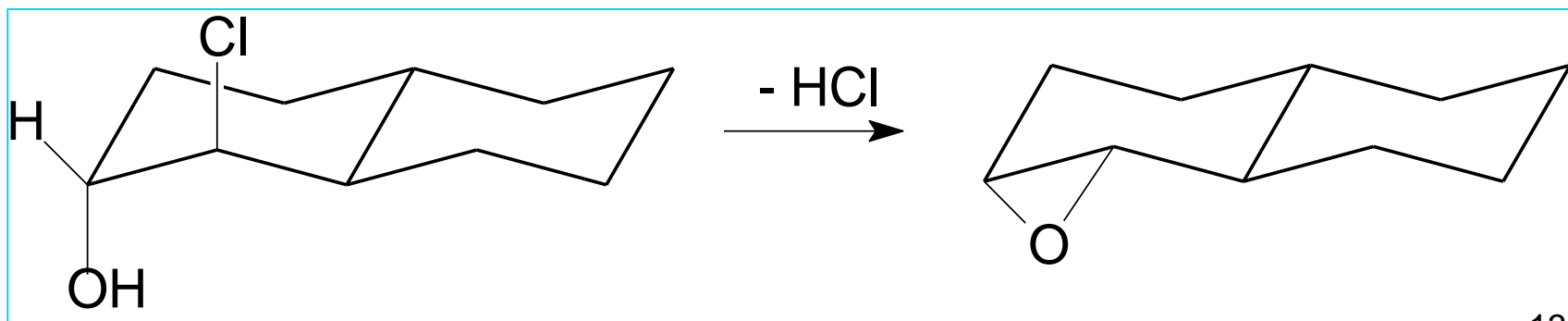
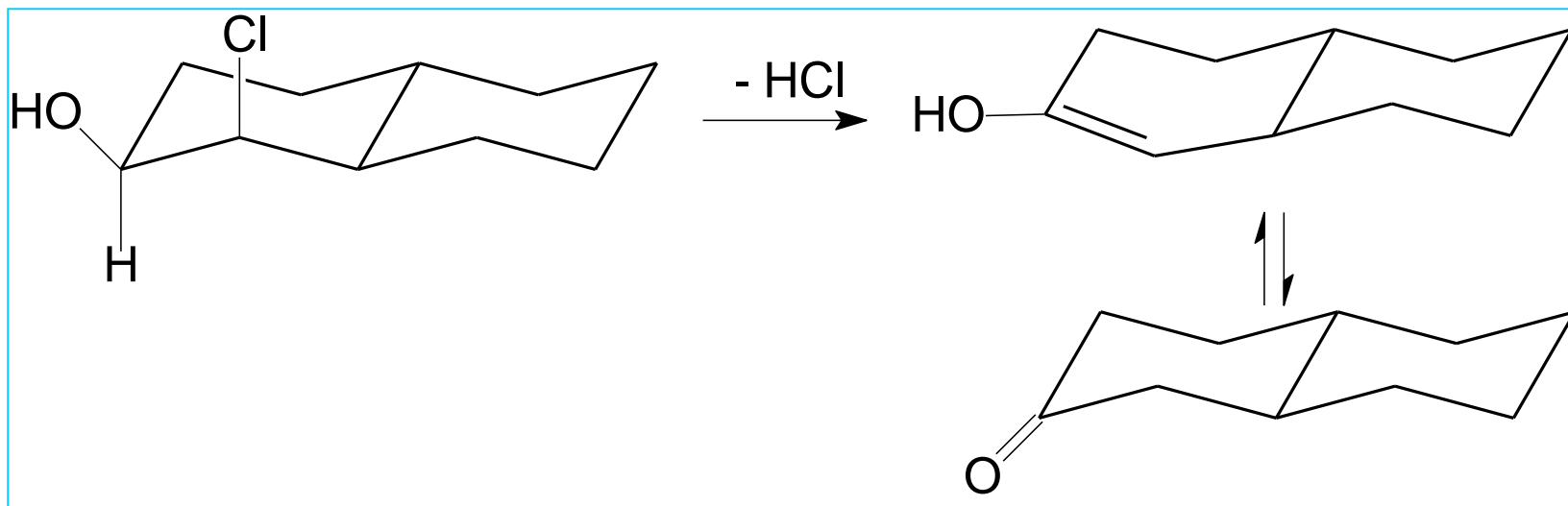


优势构象，满足  
反式共平面

第二个反应比第一个快，因为第一个反应原料的优势构象Cl处于e键上，在消除之前，需吸收一定能量，从优势构象翻转成不稳定的构象，才能满足反式共平面，所以第一个消除速度慢。

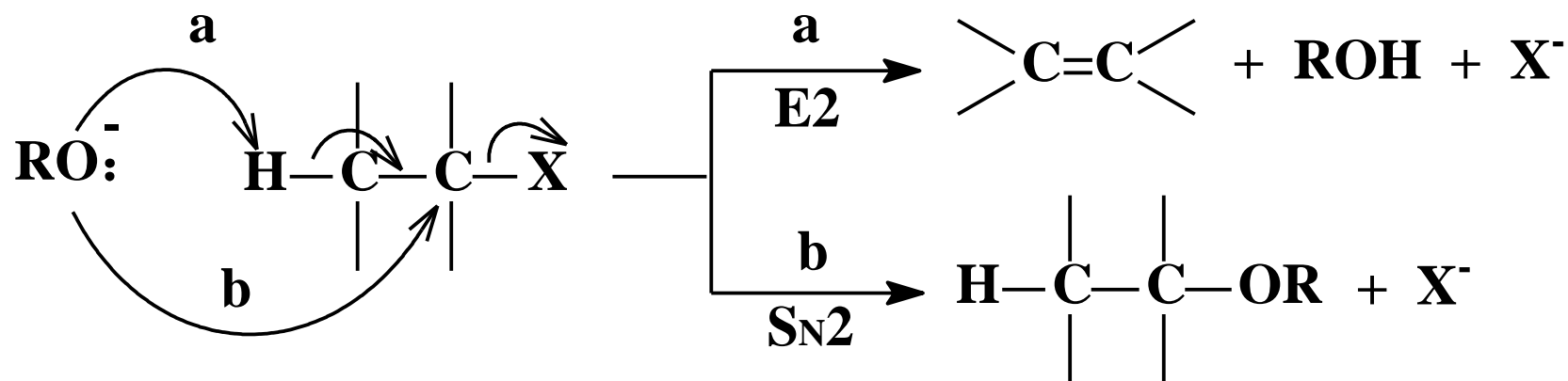


有些环己烷的衍生物，仅由于构型的不同，在类似的条件下可以生成完全不同的产物，这也与E2反应的立体化学有关。

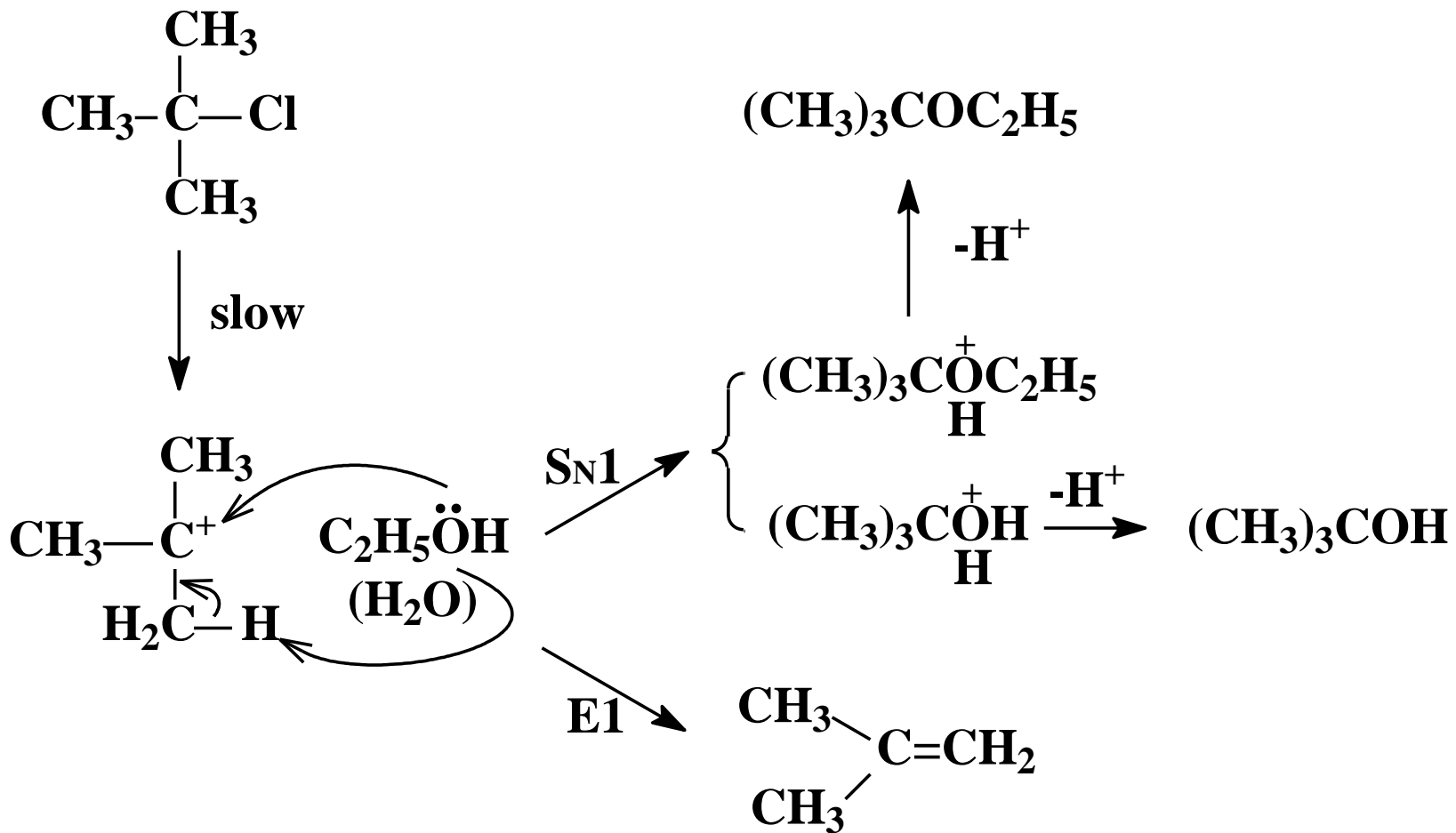


## 七. 亲核取代与消除反应的竞争

### $S_N2$ 与E2:



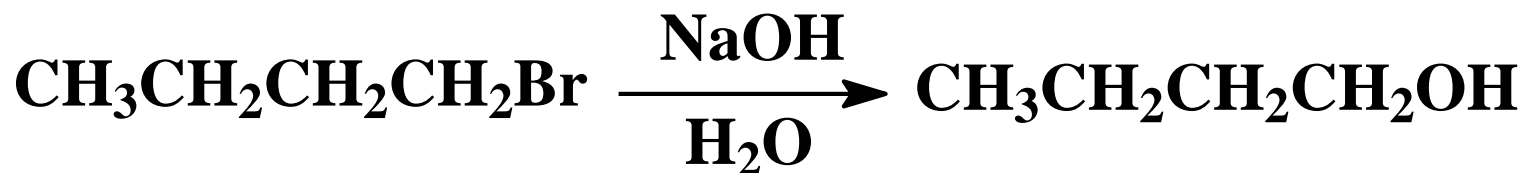
# $S_N1$ 与E1:



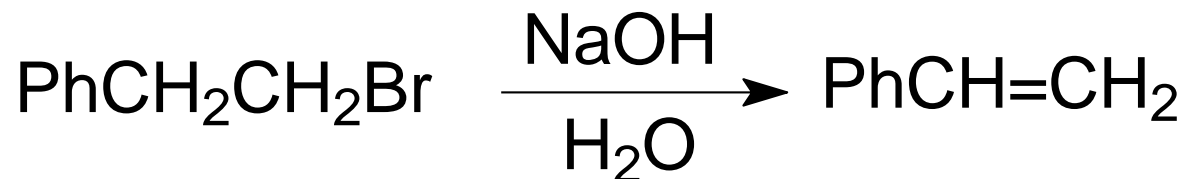
## 1. 烷基结构的影响

$1^\circ\text{RX}$  倾向于发生取代反应，只有在强碱作用下，才以消除为主；

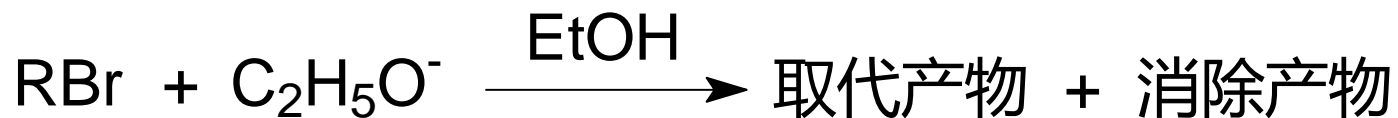
反应常按双分子机理 ( $\text{S}_{\text{N}}2$  或  $\text{E}2$ ) 进行。



某些含活泼  $\alpha$ -H 的  $1^\circ\text{RX}$  以消除为主。

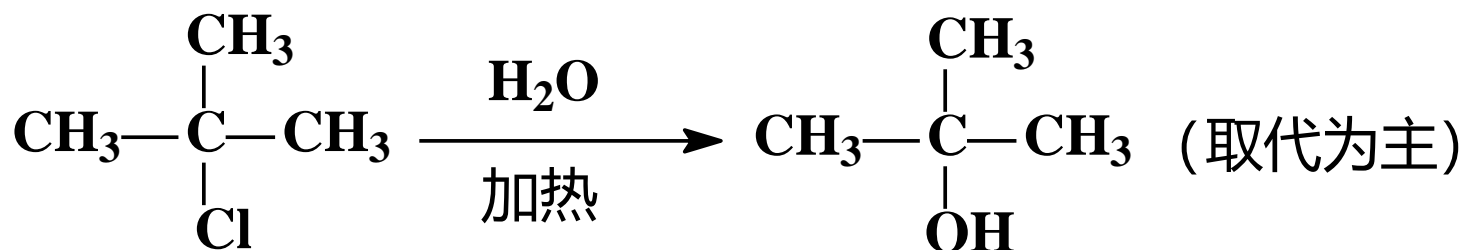
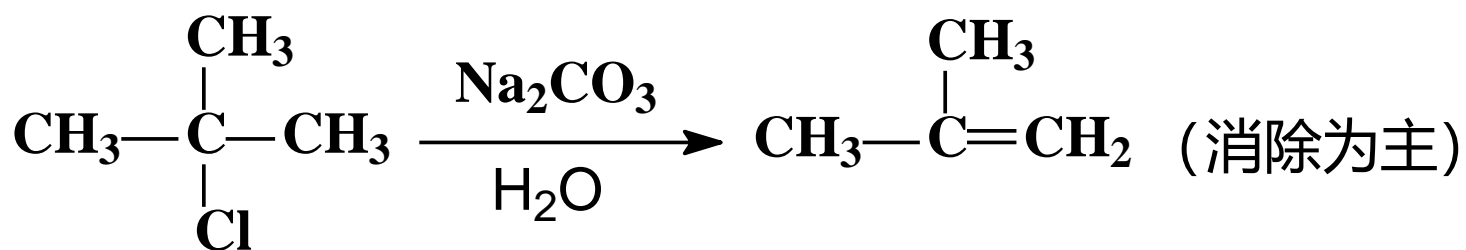


$\beta$ -C 上连有支链的  $1^\circ\text{RX}$  消除倾向增大。



$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	99	1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	91	9
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$	40	60

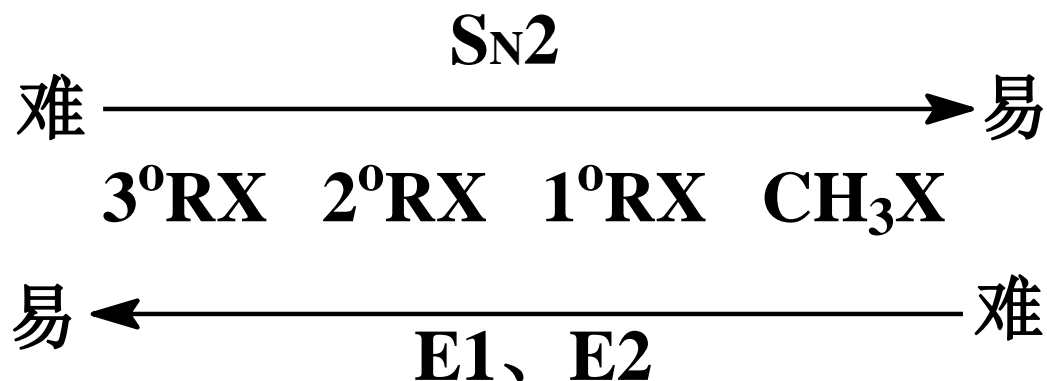
$3^\circ\text{RX}$  倾向于发生消除反应，即使在弱碱条件下（如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液），也以消除为主，只有在纯水或乙醇中发生溶剂解，才以取代为主。



$2^\circ\text{RX}$  的情况介于  $3^\circ$  和  $1^\circ$  之间，一般情况下有较大的取代倾向，但消除倾向比  $1^\circ\text{RX}$  大得多。究竟以那种为主，主要决定具体的  $\text{RX}$  结构和反应条件。

在强碱( $\text{NaOH-EtOH}$ )中主要发生消除， $\beta\text{-C}$  上连有支链的  $2^\circ\text{RX}$  消除倾向增大。

总之：



例如：RX在  $\text{CH}_3\text{COONa}$ -丙酮中反应的产物比例如下：

$\text{RX} + \text{CH}_3\text{COO}^-$	丙酮	取代产物	+ 消除产物
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	$\longrightarrow$	100	0
$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	$\longrightarrow$	100	0
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{Br})\text{CH}_3$	$\longrightarrow$	11	89
$\text{Me}_3\text{CBr}$	$\longrightarrow$	0	100

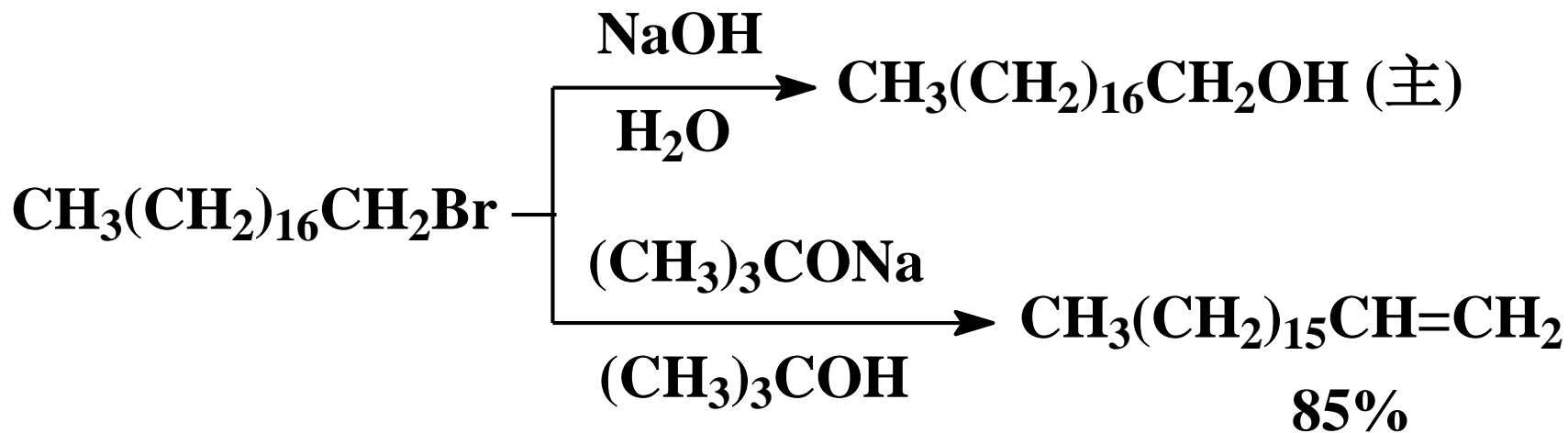
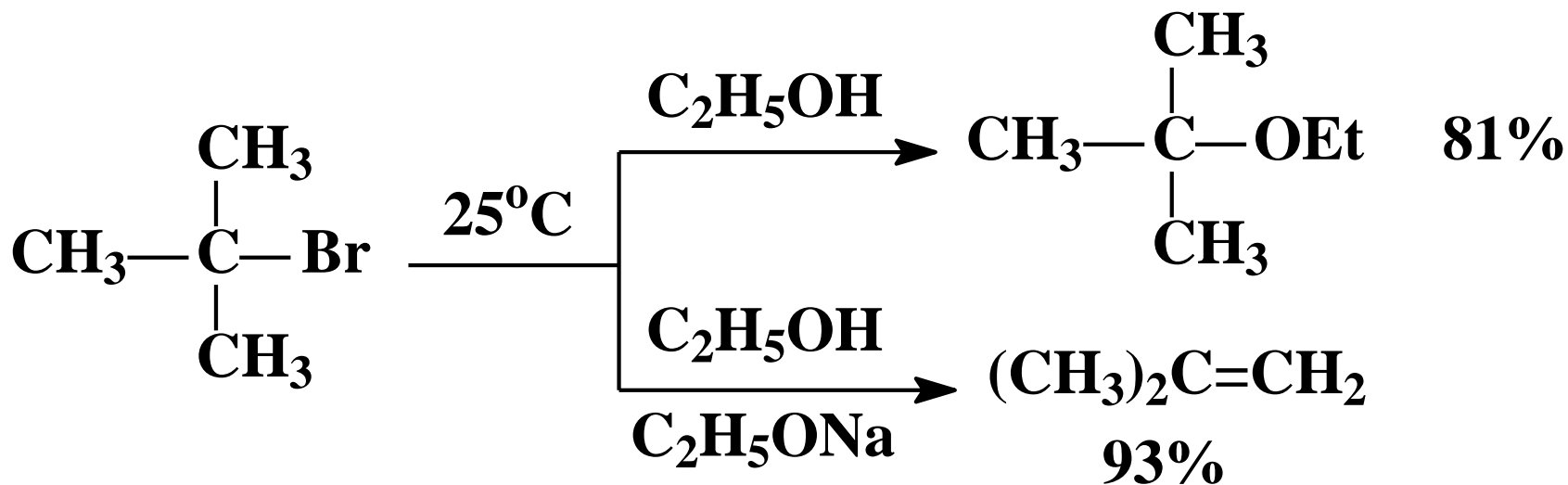
## 2. 试剂的影响

试剂的影响主要表现在双分子反应中，试剂的碱性越强，浓度越高，越有利于消除。

反之，浓度较低则有利于取代，这是由于在消除反应中，除去 $\beta$ -H需要强碱。

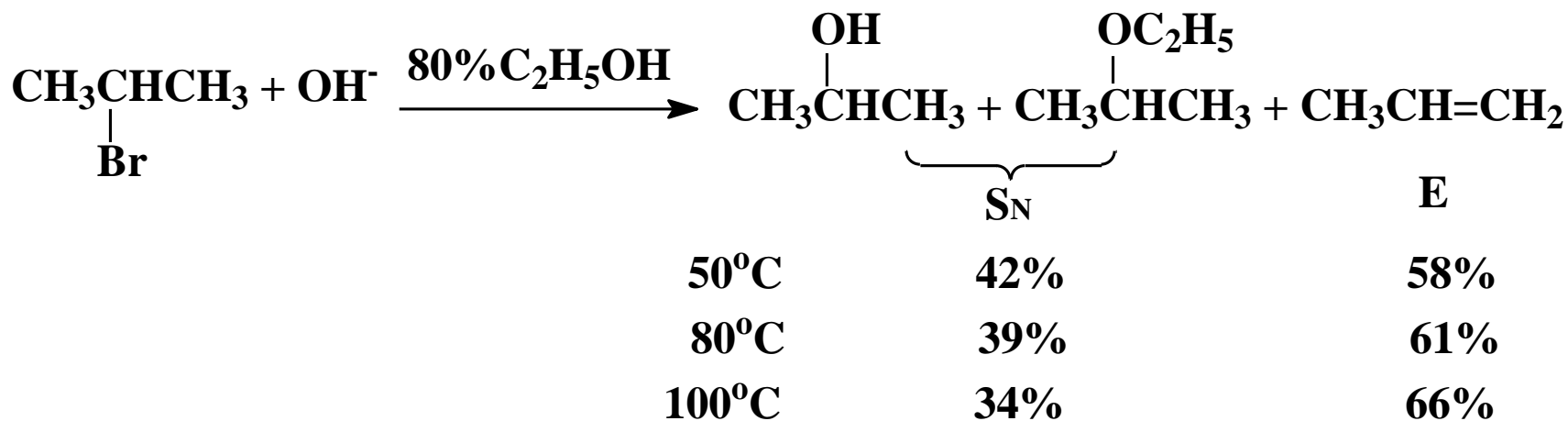
一般的碱性试剂都有一定的亲核性，但碱性和亲核性之间没有完全的平行关系，有些试剂碱性弱，但亲核性强，利于取代。

试剂的体积大，因空间障碍而不易进攻中心碳( $S_N2$ )但与 $\beta$ -H接近不会受到明显影响，故有利于消除。



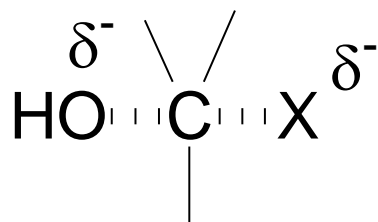
### 3. 反应温度的影响

升高反应温度有利于消除反应，因为在消除反应中涉及碳氢键的断裂，活化能较高，虽然升高温度也能加速取代速度，但影响没有消除反应大。

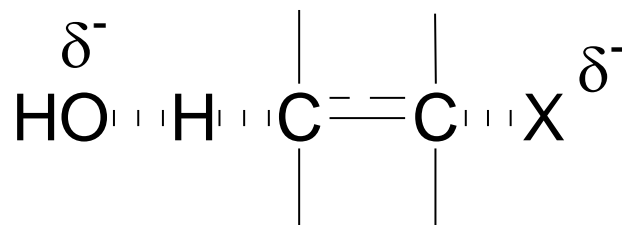


## 4. 溶剂的极性

这主要表现在双分子反应中，极性较高的溶剂有利于取代反应( $S_N2$ )，极性较低的溶剂有利于消除反应(E2)，故由卤代烃制备醇一般在NaOH- $H_2O$ （极性较大）中进行，而由卤代烃制备烯烃则在NaOH-醇溶液中进行（极性较小）。



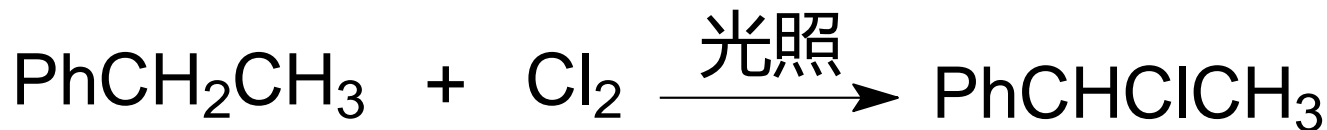
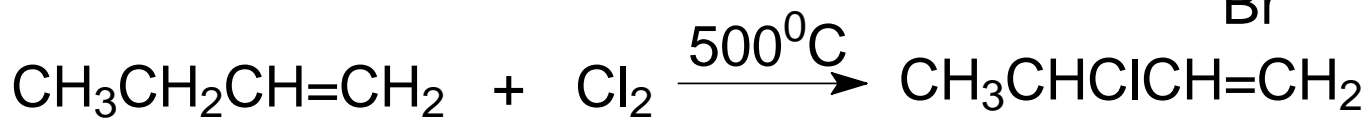
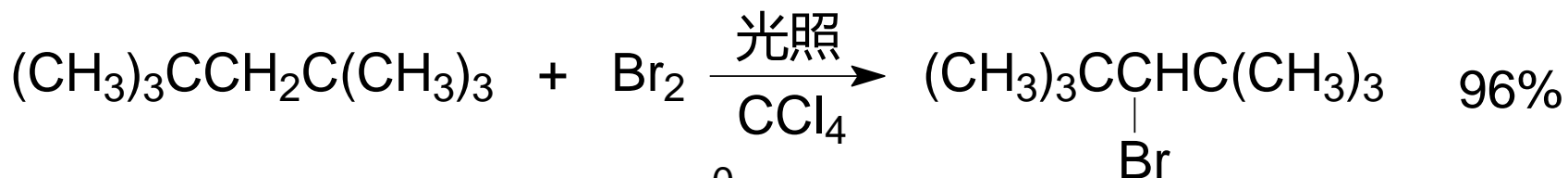
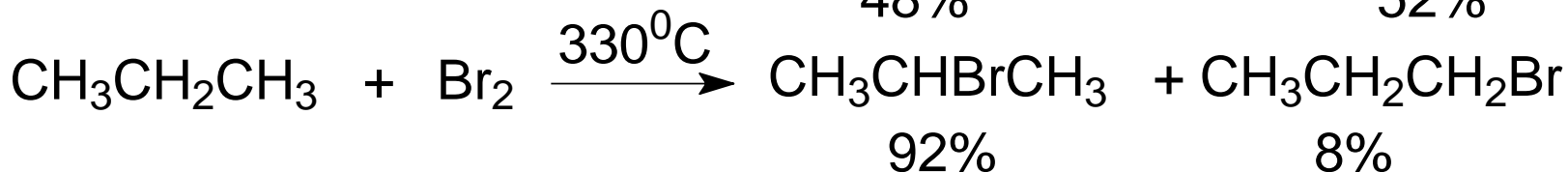
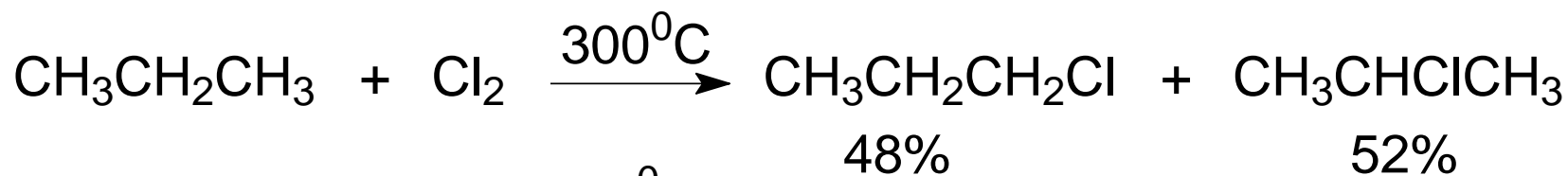
取代反应过渡态

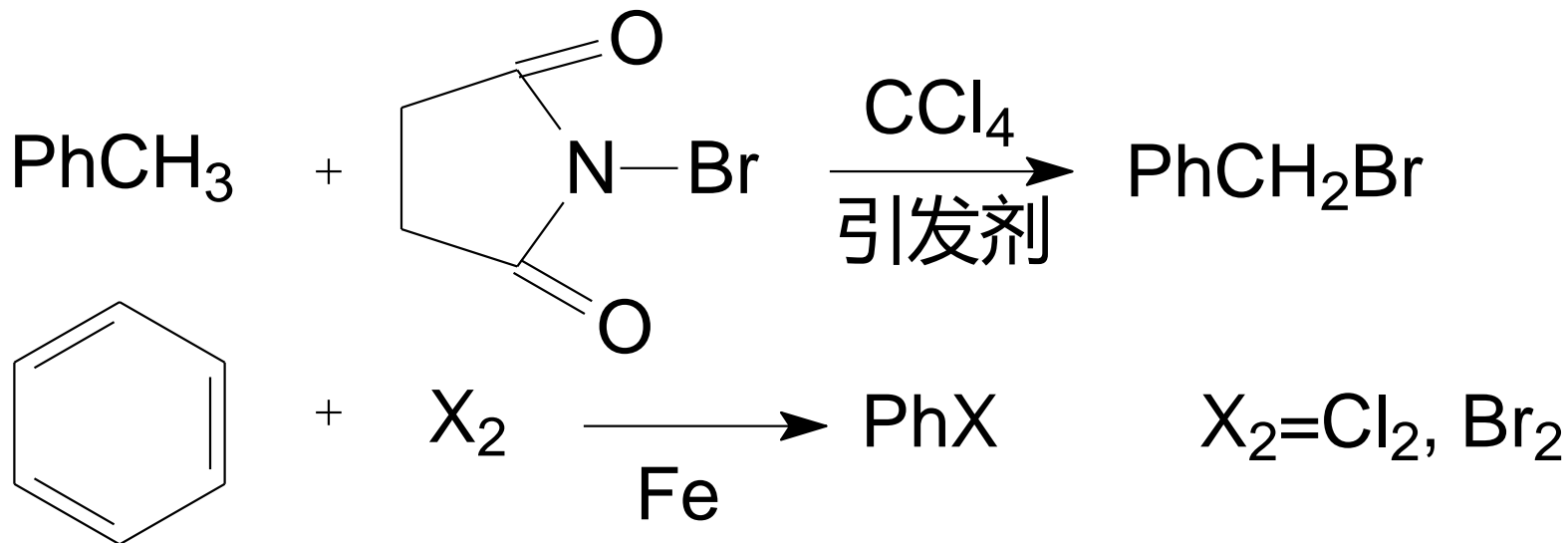


消除反应过渡态  
(电荷分散)

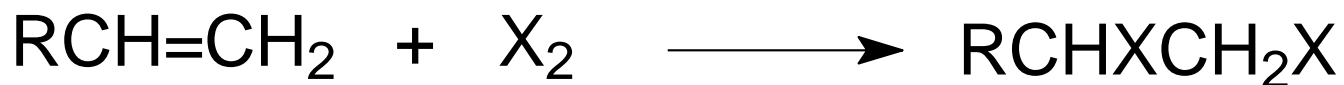
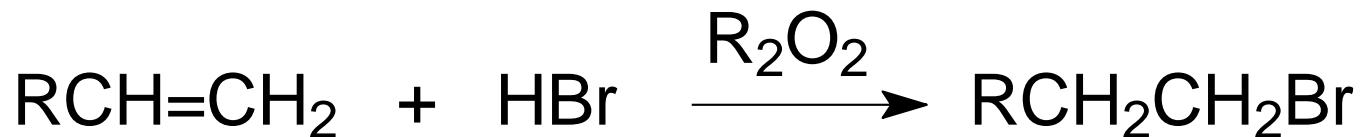
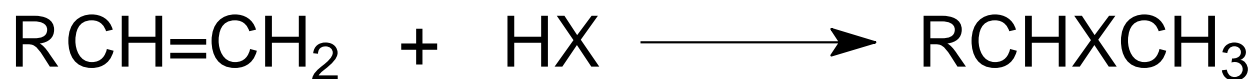
## 八. 卤代烷的合成

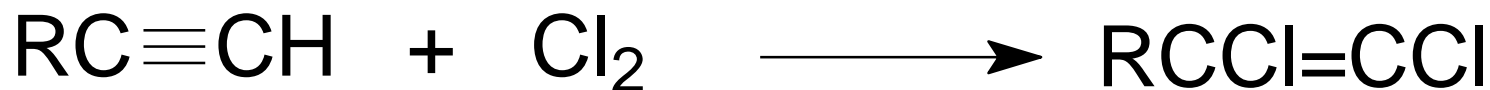
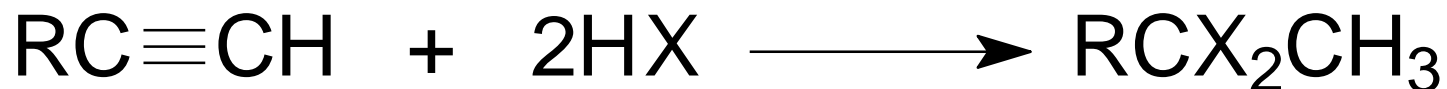
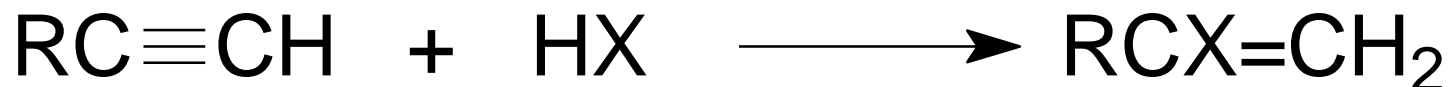
### 1. 烷烃卤代





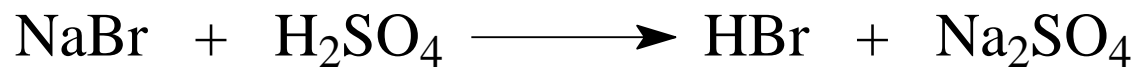
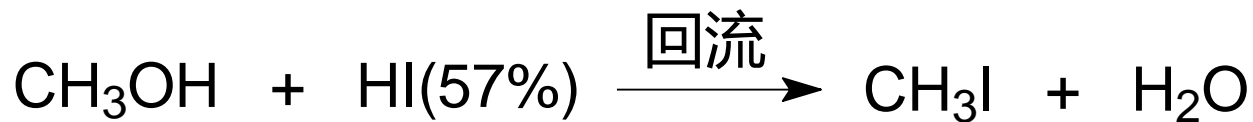
## 2. 烯烃、炔烃的加成



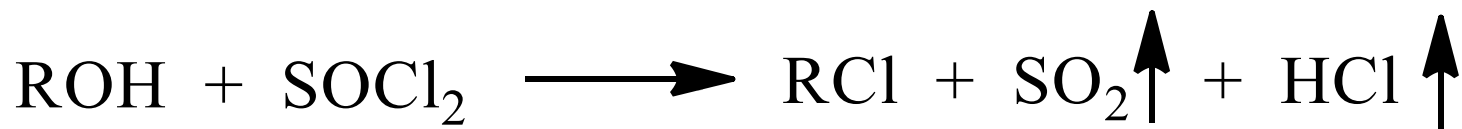


### 3. 由醇制备

醇的羟基用卤素置换可以得到相应的卤代烃，常用的卤化剂有HX, PX<sub>3</sub>, PX<sub>5</sub>, SOCl<sub>2</sub>。

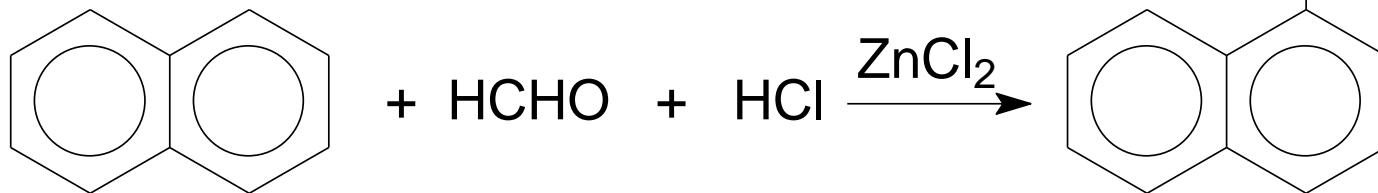
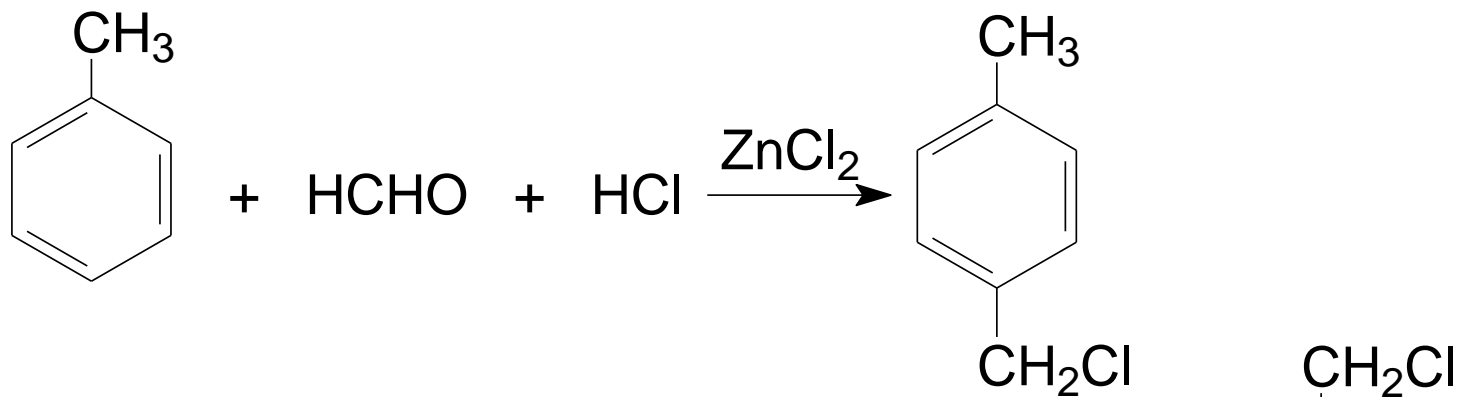
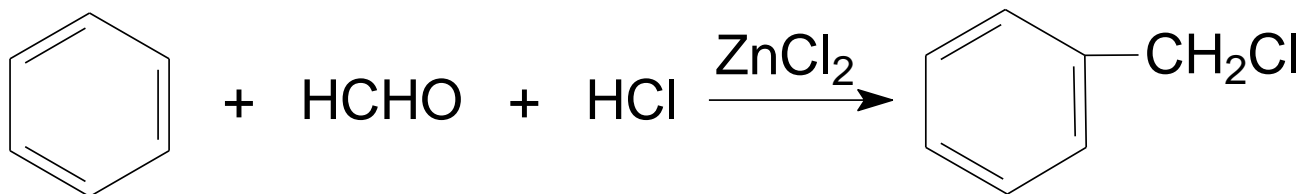


实验室制备**RBr**, **RI**, 还可用**PBr<sub>3</sub>**, **PI<sub>3</sub>**, **PBr<sub>5</sub>**, **PI<sub>5</sub>**, 而制备**RCl**, 常用**SOCl<sub>2</sub>**, 因为用**PCl<sub>3</sub>**, **PCl<sub>5</sub>**时, 产率较低 (<50%)



## 4. 氯甲基化

苯环上连有第二类定位基时，反应难于发生





用前述方法制备RI比较困难，用卤素交换反应由便宜的RCl, RBr制备昂贵的RI的好方法。

## 思考题

为什么催化量的KI能加快 $\text{RCH}_2\text{Cl}$ 与 $\text{OH}^-$ 反应生成 $\text{RCH}_2\text{OH}$ ?