



第九章

卤代烃

(Halogenated hydrocarbon)

卤代烃——烃类分子中的氢原子被卤素取代后生成的化合物，简称卤烃。

在卤烃分子中，卤原子（Cl、Br、I）是官能团。



➤ 卤代烃的分类

(1) 按照分子中母体烃的类别，主要分为卤代烷烃、卤代烯烃及卤代芳烃等。

(2) 按照分子中卤原子的数目，还可把卤烃分为一元卤烃、二元卤烃、三元卤烃等。二元和二元以上的卤烃统称为多卤烃。

(3) 按照与卤原子相连碳原子的不同，又可分为伯卤代烷、仲卤代烷和叔卤代烷。

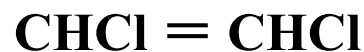
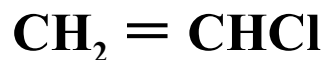
➤ 卤代烃的分类

(1) 按照分子中母体烃的类别，主要分为卤代烷烃、卤代烯烃及卤代芳烃等。

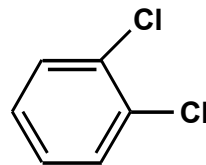
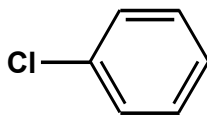
卤代烷烃:



卤代烯烃:



卤代芳烃:



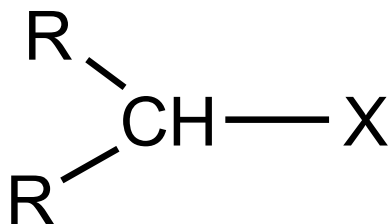
(2) 按照分子中卤原子的数目，还可把卤烃分为一元卤烃、二元卤烃、三元卤烃等。二元和二元以上的卤烃统称为多卤烃。

➤ 卤代烃的分类

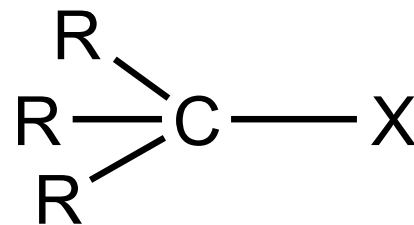
(3) 按照与卤原子相连碳原子的不同，又可分为伯卤代烷、仲卤代烷和叔卤代烷。



伯卤代烷



仲卤代烷



叔卤代烷



9.1 卤代烷

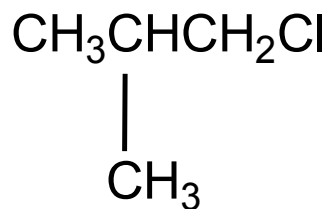
9.1.1 卤代烷（简称卤烷）的命名

(1) 习惯命名法

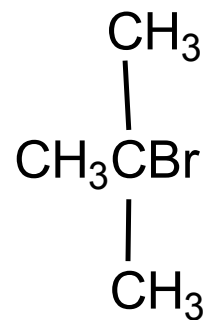
把卤烷看作是烷基和卤素结合而成的化合物而命名，称为某烷某卤。



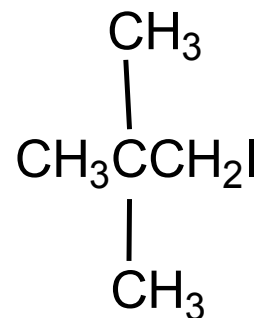
正丁基氯



异丁基氯



叔丁基溴

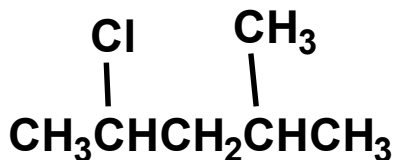


新戊基碘

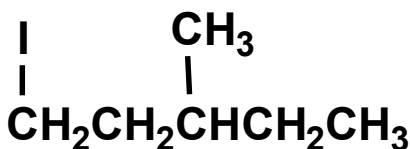
9.1.1 卤代烷（简称卤烷）的命名

(2) 系统命名法

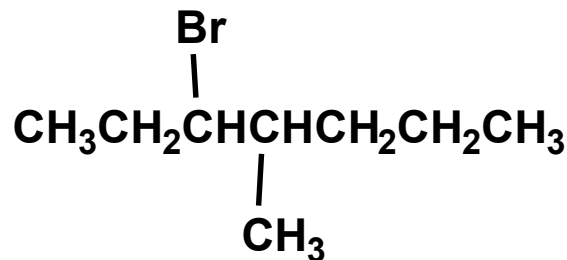
- 命名规则：
- 1) 选含有卤素的最长碳链为主链，把支链和卤素看作取代基，按照主链所含碳原子数目称为“某烷”。
 - 2) 主链上碳原子的编号从靠近支链的一端开始。
 - 3) 支链和卤原子根据立体化学次序规则的顺序，以“较优”基团列在后的原则排列，由于卤素优于烷基，故命名时将烷基、卤原子的位置名称依次写在名称之前。



2-甲基-4-氯戊烷



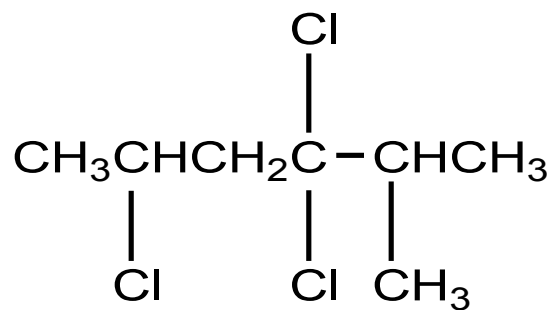
3-甲基-1-碘戊烷



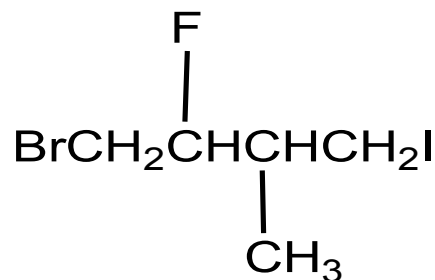
4-甲基-3-溴庚烷

(2) 系统命名法

- 当有两个或多个相同卤素时，在卤素前冠以二、三、……。
当有两个或多个不同卤素时，卤原子之间的次序是：氟、氯、溴、碘。



2-甲基-3,3,5-三氯己烷



2-甲基-3-氟-4-溴-1-碘丁烷

- 在多卤烷的命名中，常用“对称”和“非对称”、“偏”等来命名。

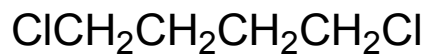


1,2-二氯乙烷
又名：对称二氯乙烷

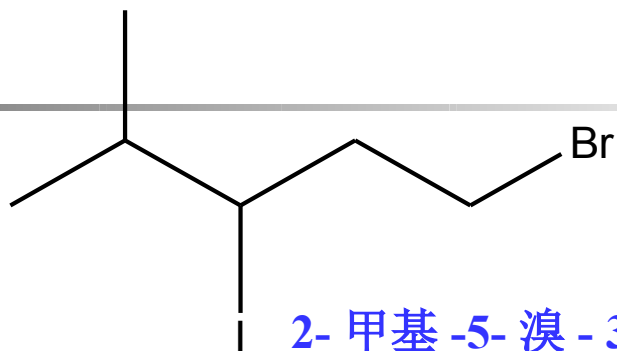


1,1-二氯乙烷
又名：不对称二氯乙烷
或 偏二氯乙烷

• 练习 1：命名下列化合物



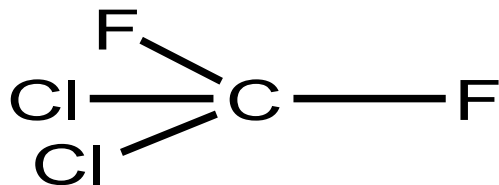
1,4-二氯丁烷



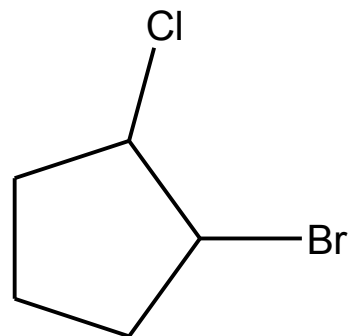
2-甲基-5-溴-3-碘戊烷

• 练习 2：写出下列化合物的构造式

(1) 二氟二氯甲烷



(2) 1-氯-2-溴环戊烷





9.1.2 卤代烷的制法

(1) 烷烃卤代

(2) 不饱和烃与卤化氢或卤素加成

(3) 从醇制备

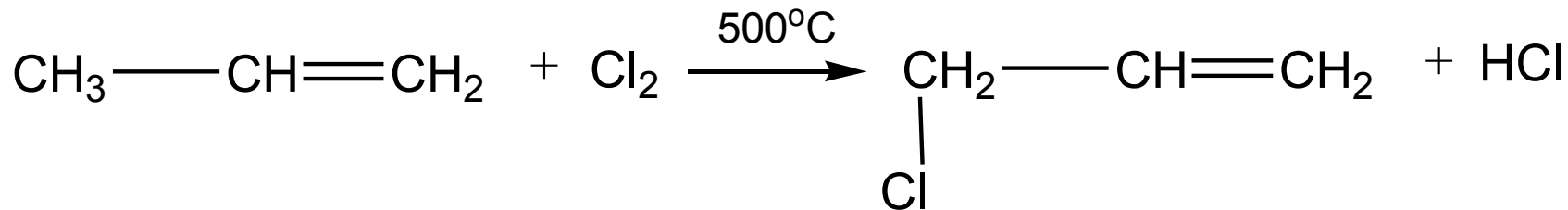
(4) 卤素的置换

(1) 烷烃卤代

- 在光或高温作用下，烷烃可直接与卤素发生卤代反应。得到的往往是一元或多元卤烃的混合物。

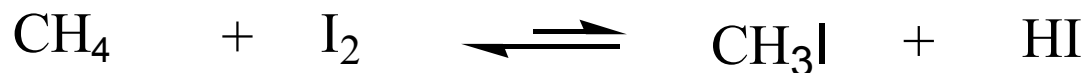
- 工业上应用于甲烷的氯代，通过调节原料比例和反应条件，可制备一氯甲烷、二氯甲烷或三氯甲烷。

实验室里通常只限于制备烯丙基卤代物和苯甲基卤代物。



➤ 烷烃的碘代反应

- 烷烃的溴代比氯代困难，碘代更难，一般不易由烷烃碘代得到碘烷。因碘代时生成的碘化氢还原性较强，能使反应逆向进行。

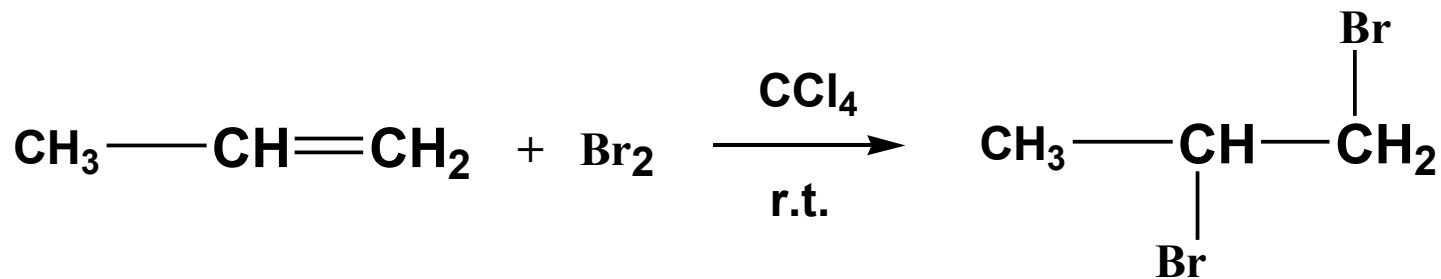
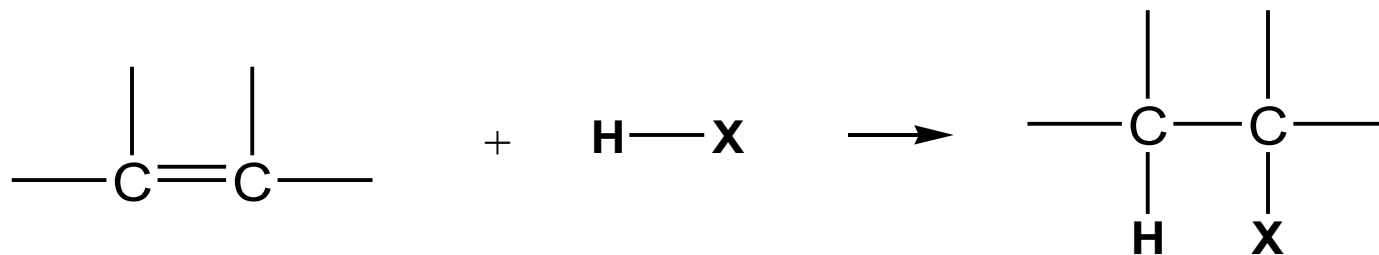


- 反应时加入一些氧化剂（如碘酸、硝酸、氧化汞等）使碘化氢氧化，则碘化反应能顺利进行。



(2) 不饱和烃与卤化氢或卤素加成

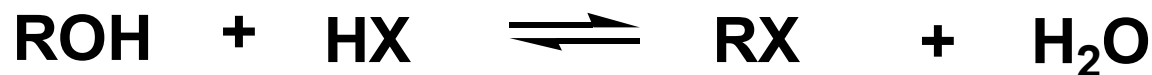
- 不饱和烃可与卤化氢或卤素加成，生成卤烷。



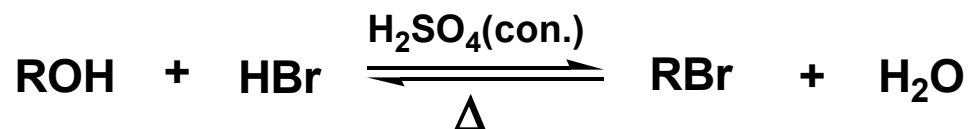
(3) 从醇制备

- 醇分子中的羟基可被卤原子取代而得到相应的卤烷——制备卤烷的普遍方法。
- 最常用的试剂是氢卤酸、卤化磷或亚硫酸氯。

(A) 醇与氢卤酸作用



- **可逆反应**，增加反应物的浓度并除去生成的水，可提高卤烷产率。



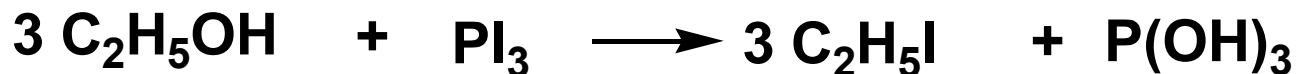
- H - X键的离解能为： $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ ，说明氢卤酸与醇反应时的**活性次序**应为： $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ 。

(B) 醇与卤化磷作用

—制备溴烷和碘烷的常用方法



- 所用 PBr_3 、 PI_3 不必事先制备，将溴或碘和赤磷加到醇中共热，卤素与赤磷作用生成 PX_3 ，后者立即与醇作用。

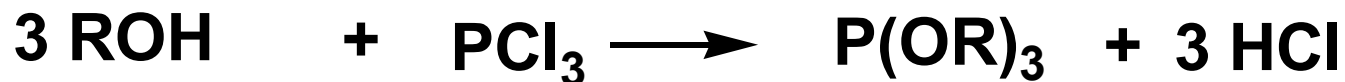


碘烷产率可高达 90%。



➤ 注意点

- 伯醇与 PCl_3 作用，常因副反应而生成亚磷酸酯，故氯烷产率不高，一般不超过 50%。

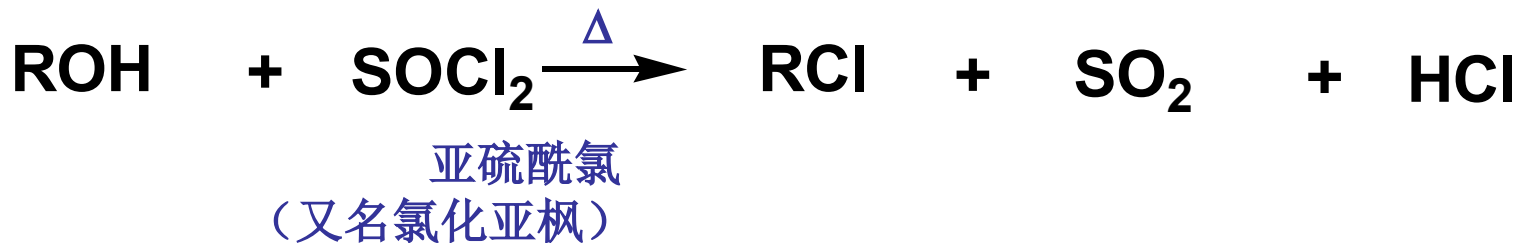


- 从伯醇制取氯烷时，一般用五氯化磷。



(C) 醇与亚硫酰氯 (SOCl₂) 作用

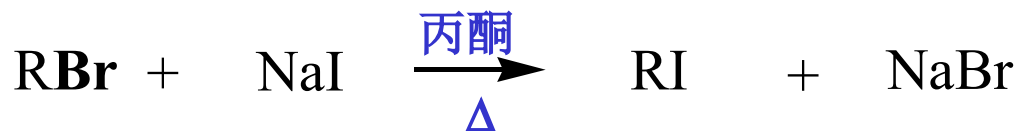
—制备氯烷的常用方法之一—



- 反应速度快，且产率高（一般在 90% 左右），副产物 SO₂ 和 HCl 都是气体，易和氯烷分离。

(4) 卤素的置换——一种从氯烷制备碘烷的方法

- 将氯烷或溴烷的丙酮溶液与 NaI (或 KI) 共热, 氯烷或溴烷分子中的氯或溴可被碘所置换, 反应中产生的 NaCl (或 NaBr) 在丙酮中溶解度很小, 即沉淀出来, 使反应向右进行, 最后可得到碘烷。



- 该方法产率很高, 一般只适用于制备伯碘烷。



9.1.3 卤烷的物理性质

(1) 常温常压下，常见的一元卤烷为液体（ CH_3Cl 、 CH_3Br 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 为气体）、无色， C_{15} 以上的为固体。

(2) 卤烷的沸点

A) 一元卤烷的沸点随碳原子数的增加而升高。

B) 同一烃基的卤烷沸点：碘烷 > 溴烷 > 氯烷。

C) 同分异构体中，直链的沸点最高，支链愈多，沸点愈低。

9.1.3 卤烷的物理性质

(3) 相对密度

- A) 一元卤烷的相对密度大于同碳数的烷烃。
- B) 一氯代烷的相对密度小于 1，一溴代烷、一碘代烷及多氯代烷的都大于 1。
- C) 同一烃基卤烷的相对密度：碘烷 > 溴烷 > 氯烷。
- D) 若卤素相同，其相对密度随烃基的相对分子质量增加而减少。

(4) 溶解度——不溶于水，溶于醇、醚、烃等有机溶剂。

(5) 卤烷在铜丝上燃烧可产生绿色火焰——鉴定卤素的简便方法。

9.1.3 卤烷的物理性质

(6) 碘烷易分解产生游离碘，故久置后渐变为红棕色。卤烷常带有香味，其蒸气有毒，特别是碘烷，故应尽可能防止吸入。

(7) 红外光谱

C—X 键的伸缩振动吸收频率随卤素的相对原子质量的增加而减小。

键的伸缩振动吸收频率

C—F	1400 ~ 1000 cm^{-1}
C—Cl	850 ~ 600 cm^{-1}
C—Br	680 ~ 500 cm^{-1}
C—I	500 ~ 200 cm^{-1}

参见图 9-1 1-氯己烷的红外光谱。



9.1.4 卤烷的化学性质

- 卤烷分子中的 C-X 键是极性共价键，其极性随卤素电负性的增大而增大，且在化学过程中与 C-C 或 C-H 键相比，C-X 键具有更大的可极化度。

卤烷



偶极距

1.91 D



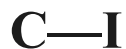
2.05 D



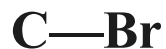
2.03 D

- C-X 键键能较小，故卤烷的化学性质较活泼，反应发生在 C-X 键上。

键能 (kJ/mol)



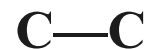
217.6



284.5



338.9



347.3

9.1.4 卤烷的化学性质

(1) 取代反应

- (A) 水解
- (B) 与氰化钠作用
- (C) 与氨作用
- (D) 与醇钠作用
- (E) 与硝酸银作用

(2) 消除反应

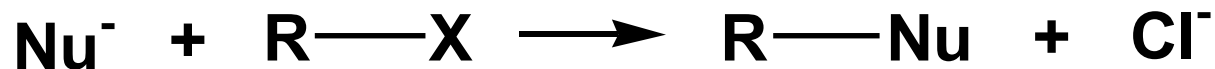
- (A) 脱卤化氢
- (B) 脱卤素

(3) 与金属作用

- (A) 与金属钠作用
- (B) 与镁作用

(1) 亲核取代反应

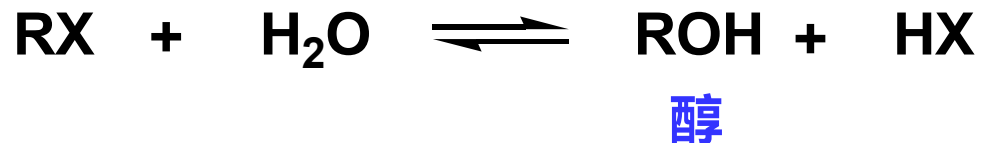
- C—X键的碳上带部分正电荷，卤素上带部分负电荷。在取代反应中，卤素易被亲核试剂（负离子 OH^- 、 RO^- 、 NO_2^- 等，或具有未共用电子对的分子如 NH_3 、 H_2O 等）取代。
- 亲核试剂——具有向带正电的原子亲近性质的试剂，即具有亲核性的试剂，常用 $\text{Nu}:$ 或 Nu^- 表示。
- 亲核取代反应——由亲核试剂进攻而引起的取代反应，以 S_N 表示。



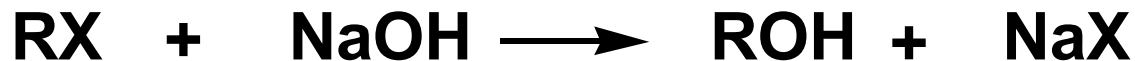
其中， $\text{R}-\text{X}$ 为反应物，又称底物； Nu^- 为亲核试剂； X^- 为离去基团。

(1) 亲核取代反应

(A) 水解—生成醇



- 该反应可逆且缓慢。为加快反应和使反应完全，常将卤烷与强碱（KOH、NaOH）的水溶液共热来进行水解。



- 因 OH^- 是水更强的亲核试剂，故反应容易进行。

➤ 卤烷水解反应的应用

- **合成上的应用**
——先引入卤原子，然后通过水解再引入羟基。

- **工业上的应用**——将一氯戊烷的各种异构体混合物通过水解制得戊醇各种异构体的混合物，以**用作工业溶剂**。

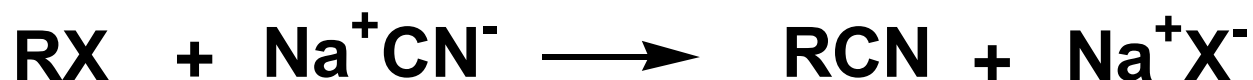


- **卤烷水解反应的速度与卤烷的结构、使用的溶剂及反应条件等有关。**

(1) 亲核取代反应

(B) 与氰化钠作用

- 卤烷与氰化钠 (或 KCN) 在醇溶液中加热回流反应, 则生成腈 (RCN)。



- 氰基 (- CN) 是腈类化合物的官能团。
- 合成上的应用——①作为增长碳链的方法之一；
②通过氰基再转变为其他官能团, 如羧基

(- COOH) 酰胺基 (- CONH₂)

(1) 亲核取代反应

(C) 与氨作用

- 氨比水或醇具有更强的亲核性，卤烷与过量的氨作用可制得伯胺。



(D) 与醇钠作用

- 卤烷与醇钠 (NaOR') 作用生成醚 (ROR')。

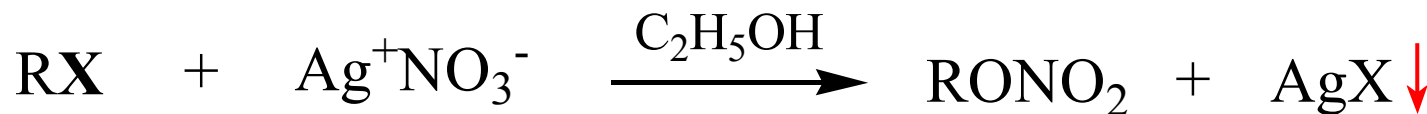


- 反应中用的卤烷，一般是伯卤烷，如用叔卤烷和醇钠作用，常得到烯烃。

(1) 亲核取代反应

(E) 与硝酸银作用

- 卤烷与硝酸银的乙醇溶液作用可得到硝酸酯和卤化银沉淀。可用于卤烷的分析鉴定。



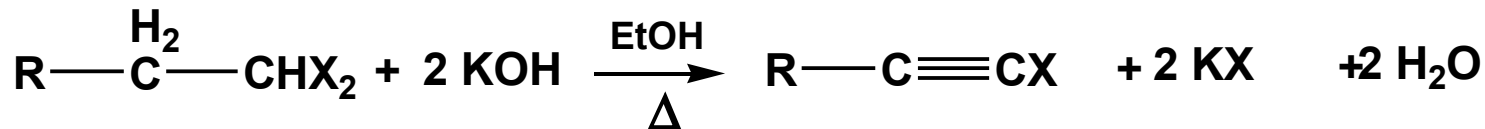
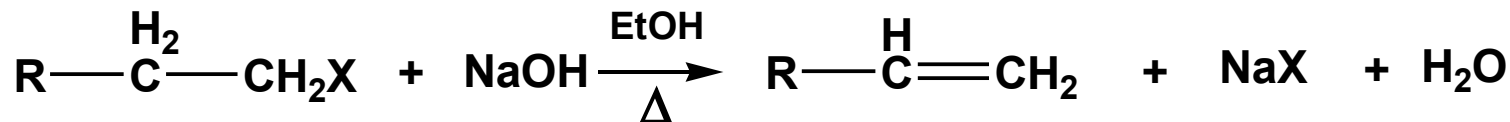
- 卤烷反应活性次序——叔卤烷 > 仲卤烷 > 伯卤烷



(2) 消除反应

(A) 脱卤化氢

- 卤烷与 NaOH (或 KOH) 的乙醇溶液共热时, 主产物不是醇, 而是卤烷脱去一分子卤化氢生成不饱和烃。



消除反应—从分子中失去一个简单分子生成不饱和键的反应, 用 **E** 表示。



➤ 卤烷脱卤化氢反应的应用

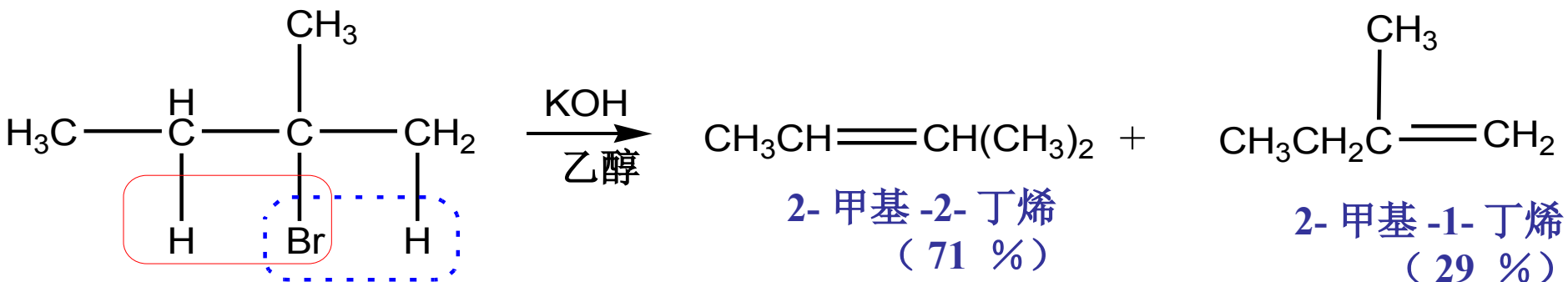
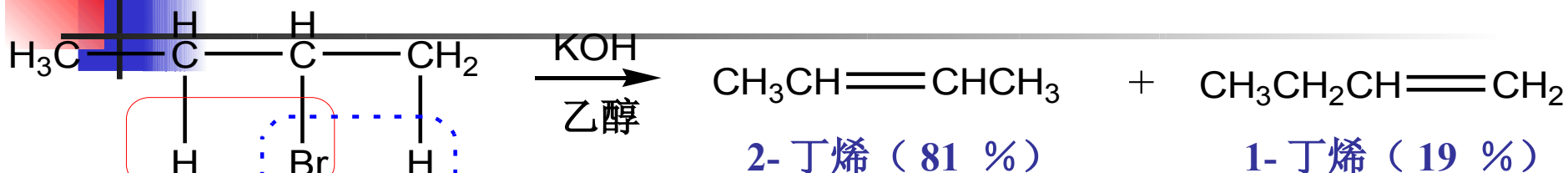
- 合成上的应用

——作为在分子中引入碳碳双键和碳碳叁键结构的方法。

- 卤烷脱卤化氢的难易

——与烃基结构有关：**叔卤烷** > **仲卤烷** > **伯卤烷**，仲卤烷和叔卤烷在脱卤化氢时，有可能得到两种不同的消除产物。

❖ 查依采夫 (Saytzeff) 规则



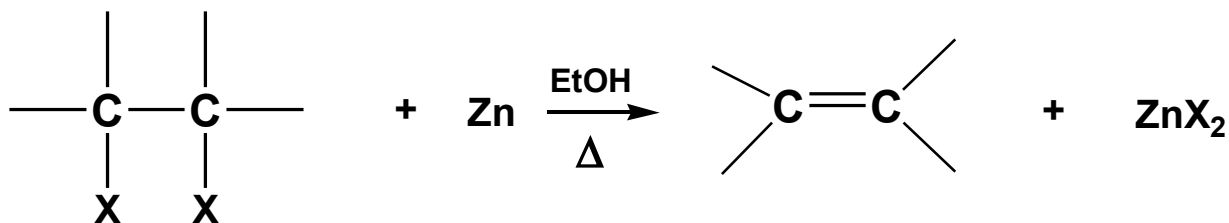
- 查依采夫 (Saytzeff) 规则——卤烷脱卤化氢时，氢原子是从含氢较少的碳原子上脱去的。

- 在大多数情况下，卤烷的消除反应和取代反应同时进行，且相互竞争，究竟哪一种占优势，则取决于分子结构和反应条件。

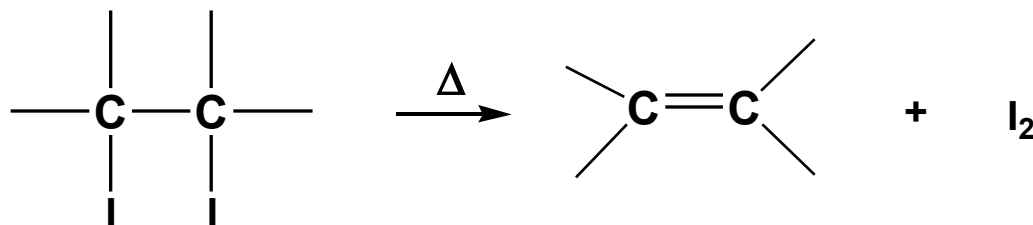
(2) 消除反应

(B) 脱卤素

- 邻二卤化物除了能发生脱卤化氢反应生成炔烃或较稳定的共轭二烯烃外，在锌粉（或镍粉）的存在下，更能脱去卤素生成烯烃。



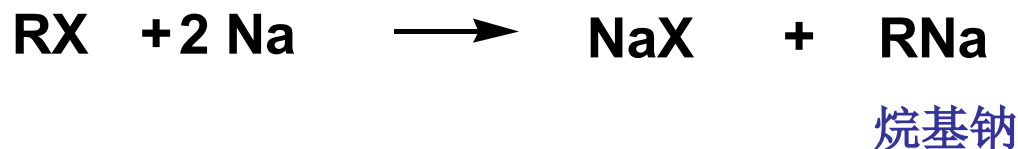
- 若是邻二碘化物，一般不需加锌粉，在加热条件下可很快进行脱碘反应，这也是碘和双键交难发生加成反应的原因。



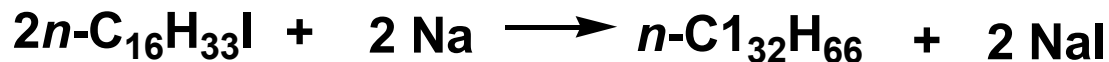
(3) 与金属作用

(A) 与金属钠作用

- 卤烷与金属钠作用可生成有机钠化合物。



孚兹 (Wurtz) 反应—卤烷与金属钠作用生成的烷基钠易进一步与卤烷反应生成烷烃的反应。

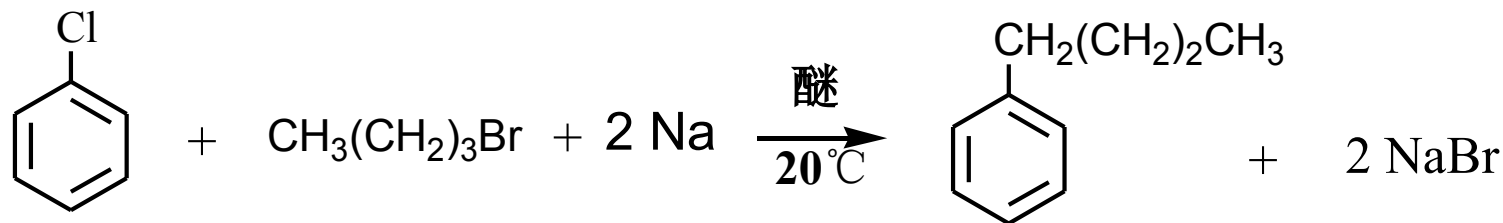


(3) 与金属作用

(A) 与金属钠作用

- 合成上的应用——碳链比所用的卤烷增长一倍。该反应适用于相同的伯卤烷（一般为溴烷或碘烷），产率很高。

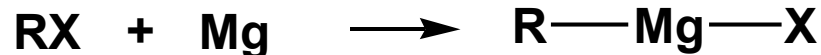
孚兹—菲蒂希反应——烷基钠易与卤代芳烃反应生成芳烃的反应。



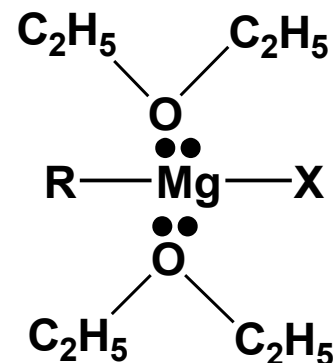
(3) 与金属作用

(B) 与金属镁作用

- 一卤代烷与金属镁在**绝对乙醚**（无水、无醇的乙醚）中作用可生成有机镁化合物—**格利雅试剂**，简称**格氏试剂**。

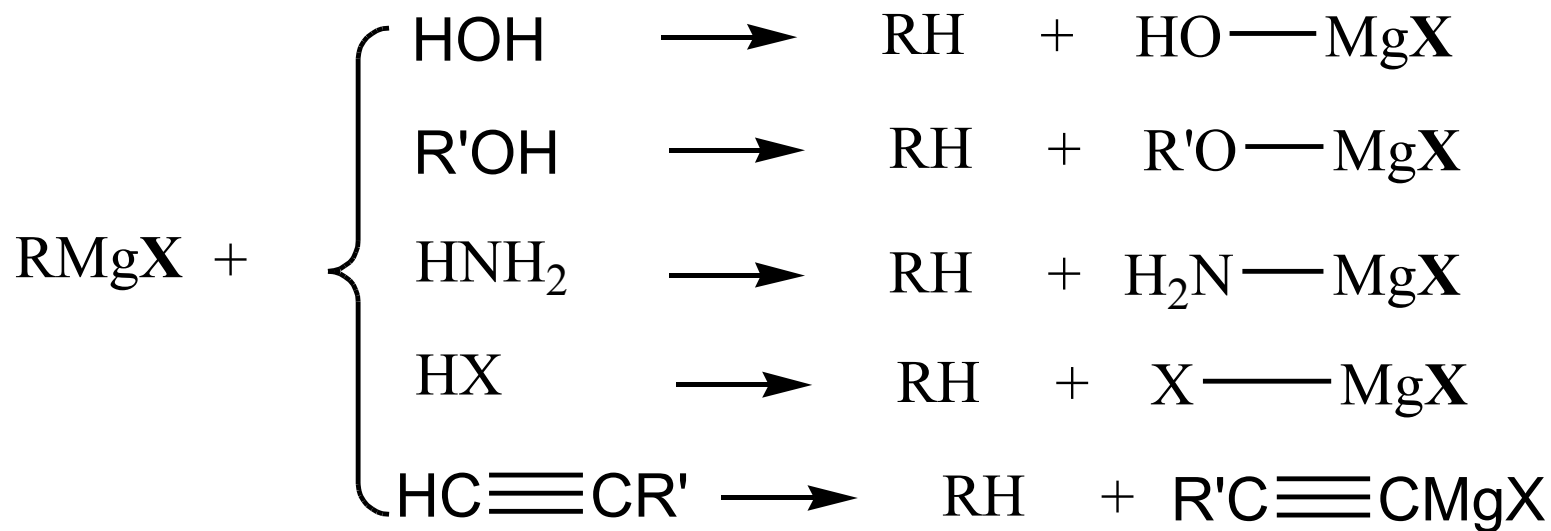


- 格氏试剂能溶于乙醚、四氢呋喃（THF）、苯和其他醚类，**不需分离即可直接用于各种合成反应**。其结构一般写成 **RMgX** 。溶剂乙醚的作用被认为是与格氏试剂生成安定的溶剂化合物：



➤ 格式试剂在合成上的应用

- 合成上的应用—格利雅试剂非常活泼，能起多种化学反应。
- ① 如果遇有活泼氢（如水、醇、氨等）则分解为烷烃。
- ② 能和 CO_2 、醛、酮等多种试剂发生反应，生成羧酸、醇等一系列产物。



➤ 格式试剂在分析上的应用

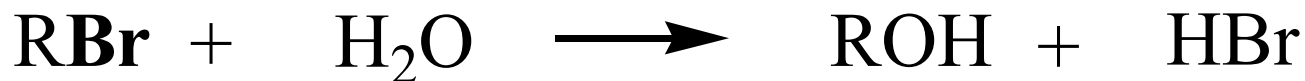
- 有机分析上的应用—格利雅试剂与活泼氢化合物的反应定量进行，故常用一定量的甲基碘化镁（ CH_3MgI ）和一定数量的活泼氢化合物作用，从生成甲烷的体积可计算出含活泼氢的数量。

- 格利雅试剂在空气中能慢慢吸收氧气，生成烷基氧化镁，此产物遇水则分解生成相应的醇。因此，格氏试剂应隔绝空气保存。



(4) 饱和碳原子上的亲核取代反应历程

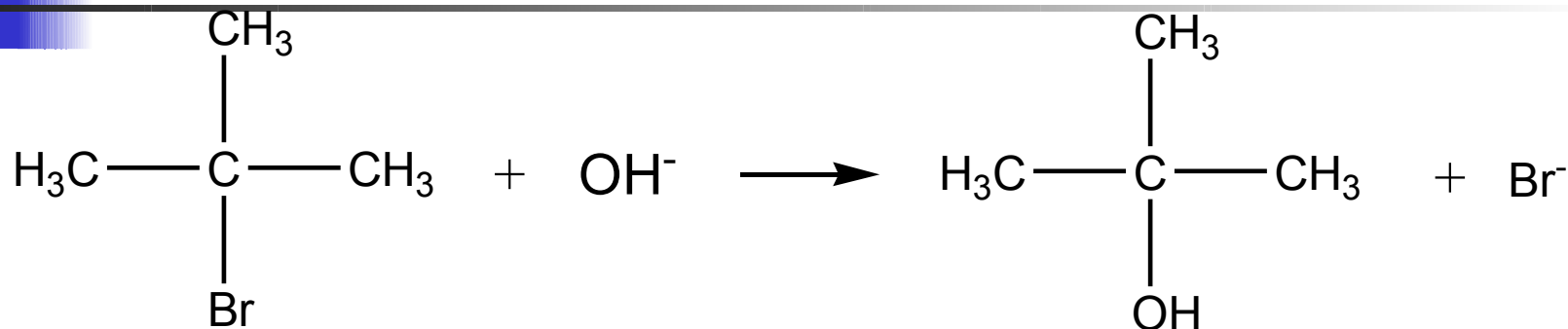
- 亲核取代反应在有机合成中得到应用广泛，且对其反应历程（尤以溴烷水解）的研究也较多。



- 有些卤烷的水解速度仅与卤烷本身的浓度有关，另一些卤烷的水解速度不仅与卤烷的浓度有关，还与试剂（例如碱）的浓度有关。

- 卤烷水解可能按两种反式进行：单分子亲核取代（ $\text{S}_{\text{N}}1$ ）和双分子亲核取代（ $\text{S}_{\text{N}}2$ ）。

(A) 单分子亲核取代反应 (S_N1)



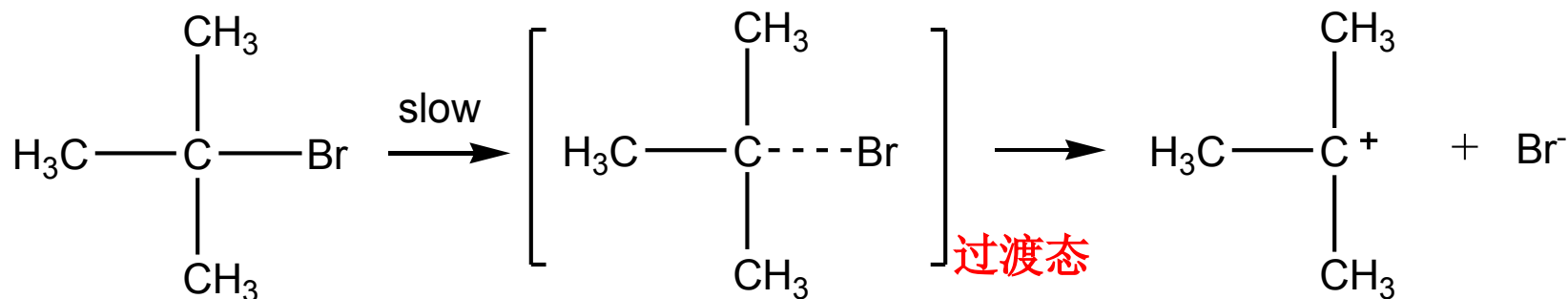
$$v_{\text{水解}} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

- 叔丁基溴的碱性水解速度**仅与卤烷的浓度成正比**，与亲核试剂（OH⁻或水）的浓度无关。

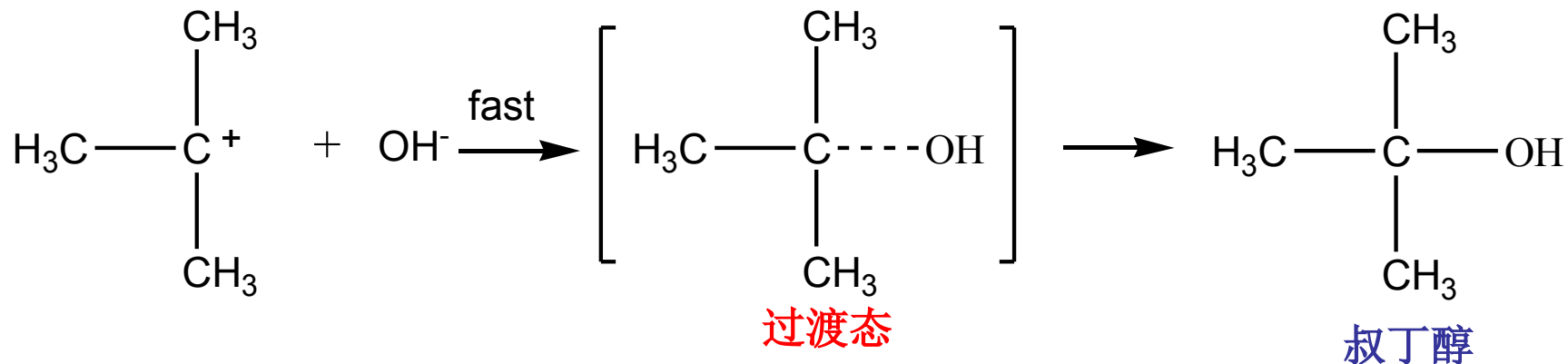
- 说明**决定反应速度的一步与试剂无关**，仅取决于卤烷本身 C-X键断裂的难易度和它的浓度。

❖ S_N1 的两步机理

- **第一步**，叔丁基溴在溶剂中首先**离解成叔丁基碳正离子和 Br⁻**（该碳正离子是个**中间体**，性质活泼，又称为**活性中间体**）。



- **第二步**，生成的叔丁基碳正离子立即与试剂 OH⁻ 或水作用生成水解产物。



❖ S_N1 的定义

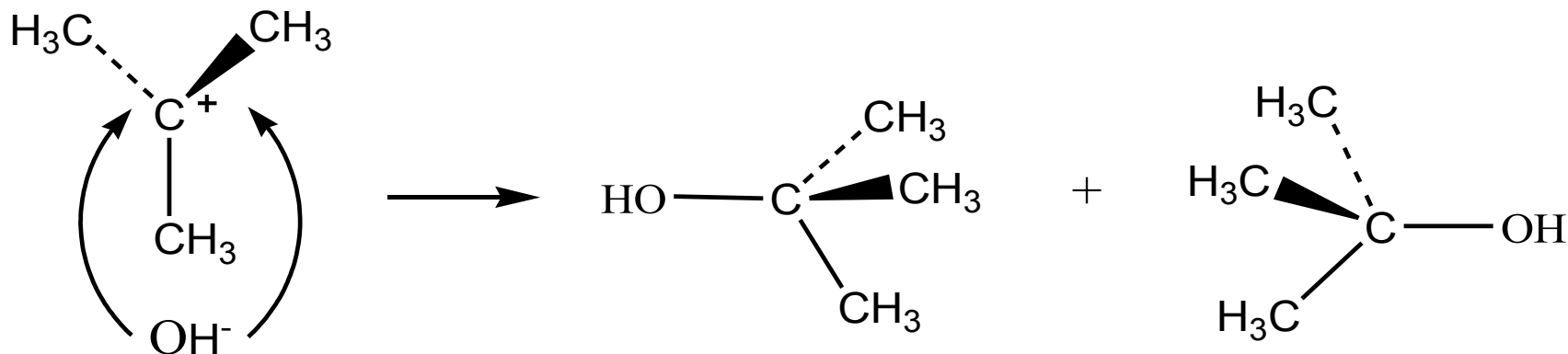
- 对于多步反应，生成最后产物的速度主要由速度最慢的一步来决定。

• 在决定反应速度的这一步骤中，发生共价键变化的只有一种分子，称为单分子反应历程，常用 S_N1 来表示。

- 水解过程中的能量变化——参见图 9 - 2 。

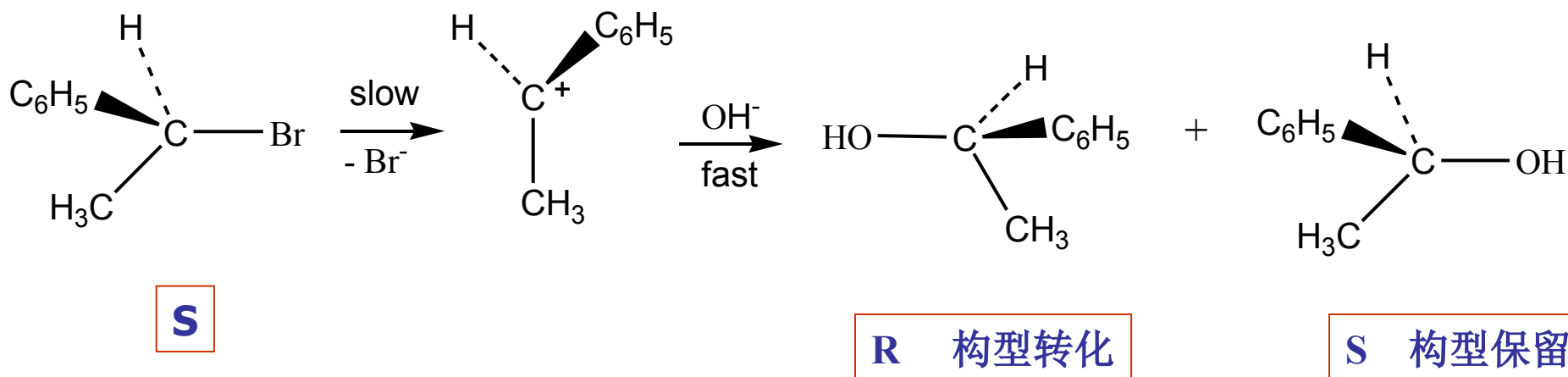
❖ S_N1 的立体化学

- 在第一步中，碳原子由 sp^3 四面体结构转变为 sp^2 三角形的平面结构的碳正离子。
- 在第二步中，亲核试剂从平面碳正离子的两边进攻的机会均等。



❖ S_N1 的立体化学

—若一个卤原子连接在手性碳原子上的卤烷发生 S_N1 水解时，会得到“构型保留”和“构型转化”几乎等量的两个化合物，即外消旋混合物。



➤故通过测定反应物和产物的旋光度，从它们旋光性的变化可初步鉴别该反应历程上 S_N1 还是 S_N2。

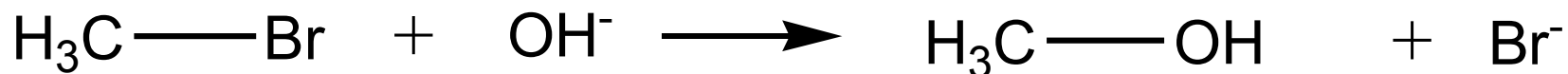


❖ S_N1 的特点

- **反应分两步进行**，反应速度只与反应物的浓度有关，而与试剂的浓度无关。
- 反应过程中有活性中间体（即碳正离子）生成，如果碳正离子所连的三个基团不同时，得到的产物基本上为**外消旋体**。

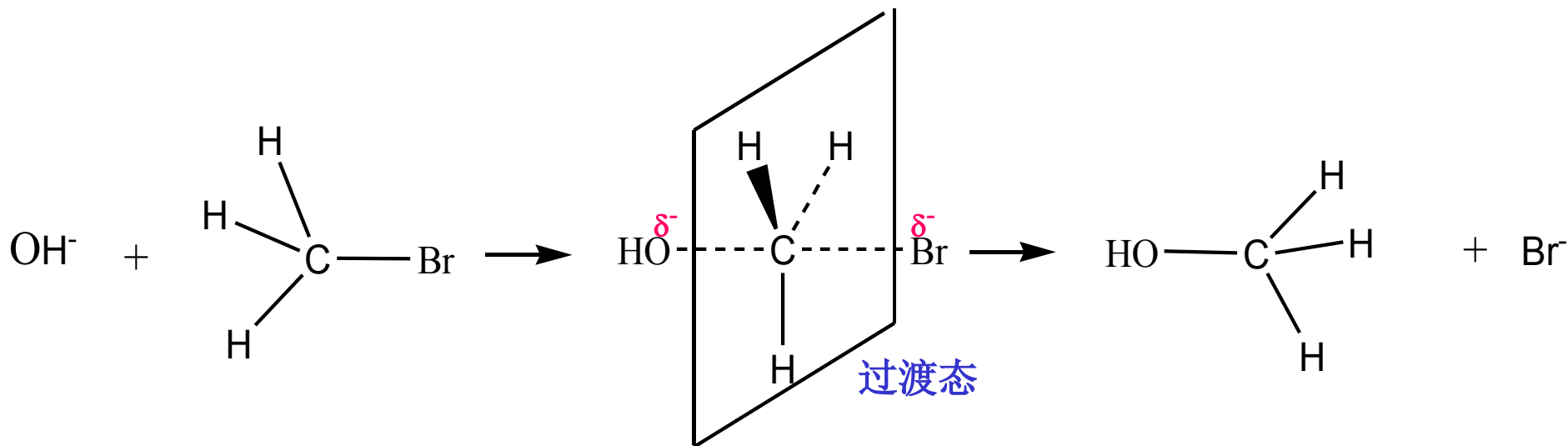
(B) 双分子亲核取代反应 (S_N

2)



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

- 溴甲烷的碱性水解速度不仅与卤烷的浓度成正比，也与碱的浓度成正比。

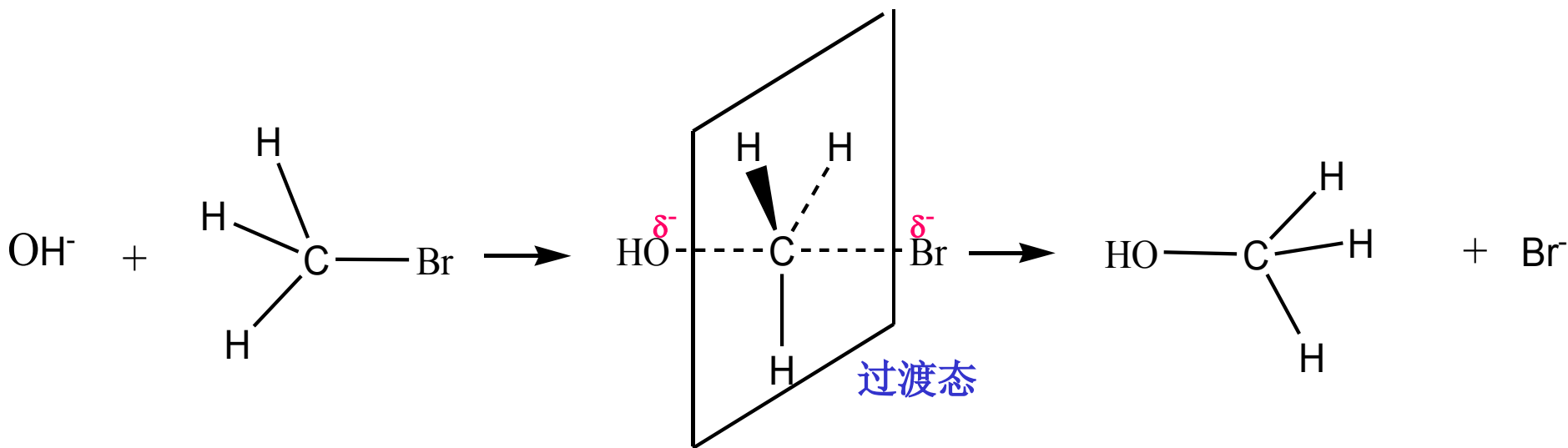
❖ S_N2 的一步机理

- 亲核试剂 OH⁻ 总是从**溴原子背面**进攻碳原子。

❖ S_N2 反应过程中的能量变化

- 在接近碳原子过程中，C - O键逐渐部分形成，同时C - Br键因受OH⁻进攻的影响而逐渐伸长和变弱，使溴原子带着原来成键电子对逐渐离开碳原子。此过程中，体系的能量逐渐升高。
- 随着反应的继续进行，OH⁻的负电荷不断减低，溴带着一对电子从碳原子逐渐离开而负电荷不断增加。同时甲基上的三个氢原子因受亲核试剂进攻所排斥也向溴原子一方逐渐偏转，从而形成一个过渡态，体系能量达到最高。
- 随着OH⁻继续接近C和Br继续远离C，体系的能量又逐渐降低。最后OH⁻与碳生成O - C键，溴则离去成为Br⁻。甲基上的三个H也完全偏向Br一方。

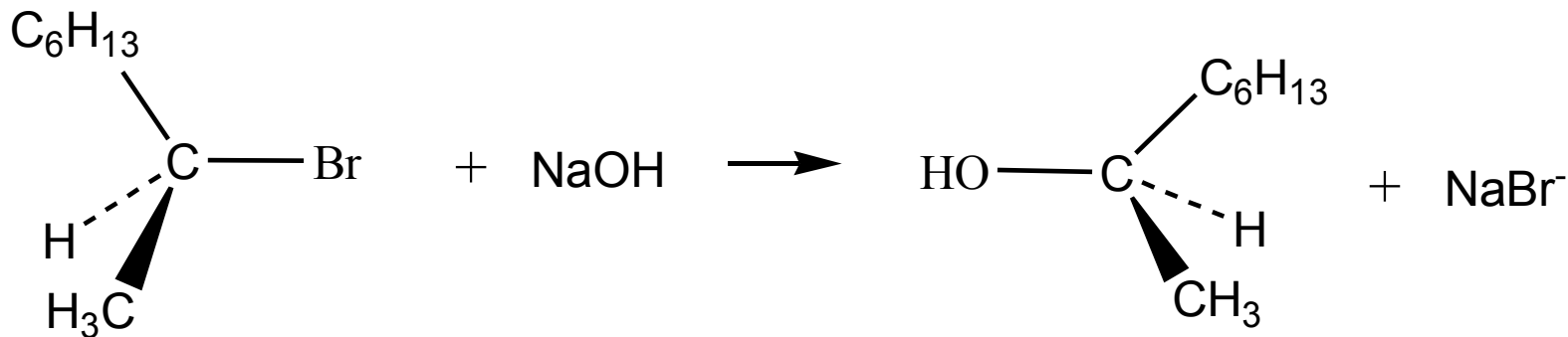
❖ S_N2 的立体化学



- S_N2 水解得到的甲醇中 - OH 不是连在原来由溴占据的位置上，而是与原来的溴甲烷的**构型相反**，这种转化称为**瓦尔登转化**或**瓦尔登反转**。

❖ S_N2 的立体化学

—若一个卤原子连接在手性碳原子上的卤烷发生 S_N2 水解时，会得到与原来反应物的构型相反的产物。**瓦尔登反转**上 S_N2 反应的一个重要标志。



(S) - 2 - 溴辛烷
[α] = -34.6°

(R) - 2 - 辛醇
[α] = +9.9°



❖ S_N2 的特点

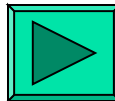
— **反应一步进行**，反应速度既与反应物的浓度有关，又与试剂的浓度有关。

— 反应中**新键的建立和旧键的断裂同步进行**，共价键的变化发生在两种分子中，故它是双分子亲核取代反应，以 S_N2 表示。

— 经由 S_N2 反应得到的产物通常发生构型反转。

❖ S_N1 与 S_N2 特点的比较

	反应分步进行情况	中间体	产物
S_N1	两步	碳正离子	外消旋体
S_N2	一步	无，只有过渡态	瓦尔登反转

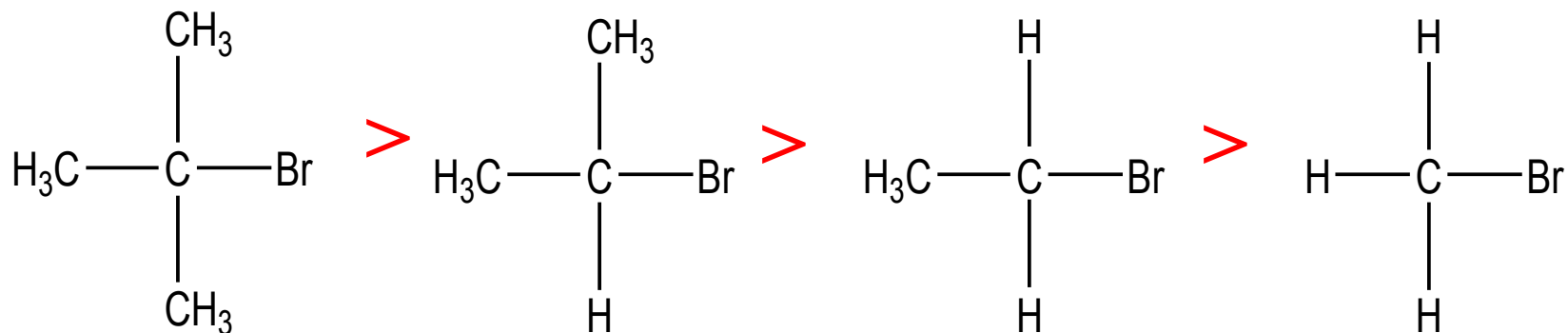


(5) 影响亲核取代反应历程的因素

—与卤烷分子的结构，亲核试剂和离去基团的性质，以及溶剂性质等因素有关。

(A) 烷基的影响

(a) 烷基结构对 S_N1 反应的影响



相对速度：
1.0

10⁸

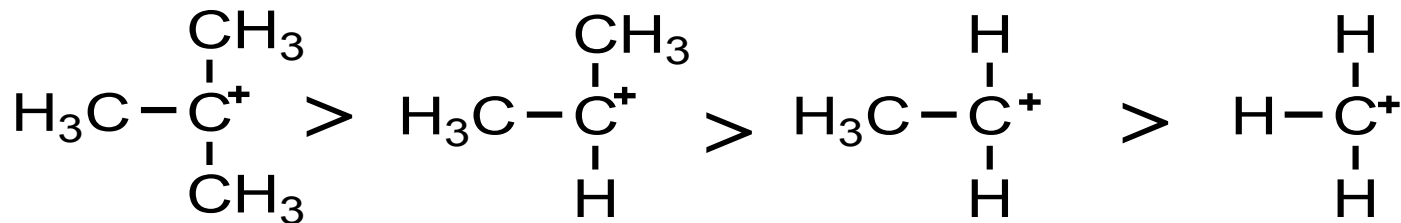
45

1.7

(a) 烷基结构对 S_N1 反应的影响

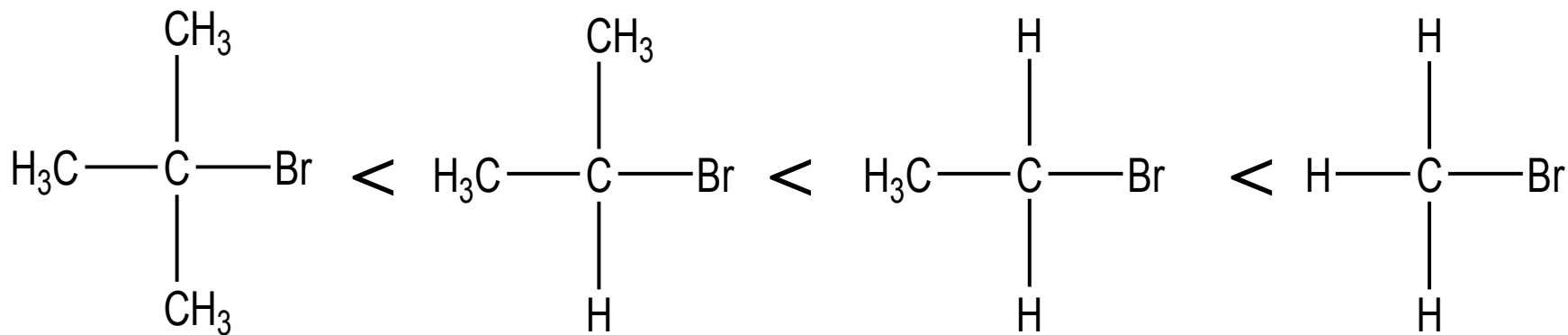
- 不同烷基的卤烷 S_N1 历程的相对速度的次序与碳正离子稳定性次序相同，即都是叔 > 仲 > 伯 > 甲基。

稳定性:



- 随着反应中心的α碳原子上 CH₃ (R) 基的增加而有利于 C - X 键的断裂，即有利于 S_N1 历程中关键的一步，也即碳正离子的生成。碳正离子越稳定，越容易生成。

(b) 烷基结构对 S_N2 反应的影响



相对速度:


 10^{-3}

0.01

1.0

150

- 不同烷基的卤烷 S_N2 历程的相对速度的次序一般是：
 $\text{CH}_3\text{X} > \text{伯卤烷} > \text{仲卤烷} > \text{叔卤烷}$ 。




❖ S_N2 反应中 α -C 上的立体效应

——反应过程中，若烷基的结构对亲核试剂的接近起阻碍作用，反应速度就会相应减慢。

—— α -C 上的甲基能阻碍亲核试剂的接近，故亲核试剂的进攻必然提高过渡态的能量，即提高了反应的活化能而使反应降低。参见图 9 - 4。

——随 α -C 上烷基的增加， S_N2 反应速度将依次下降。



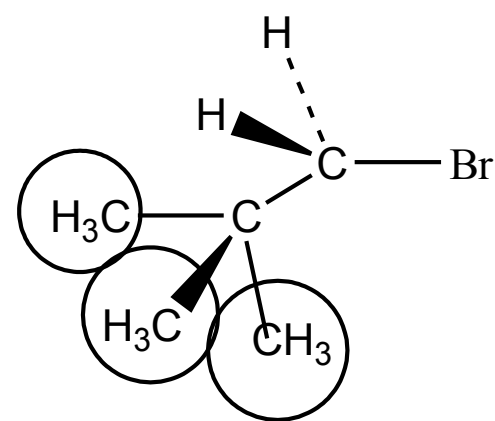
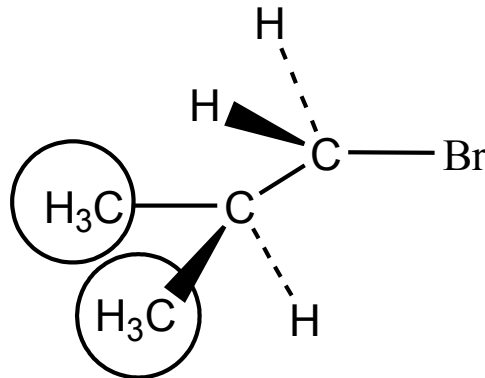
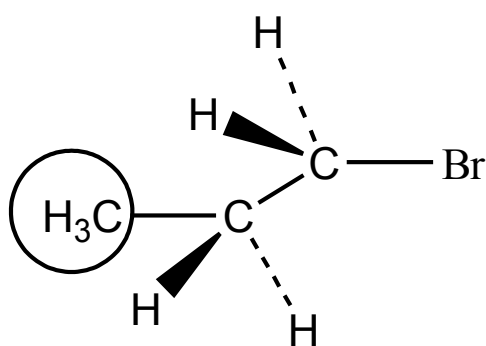
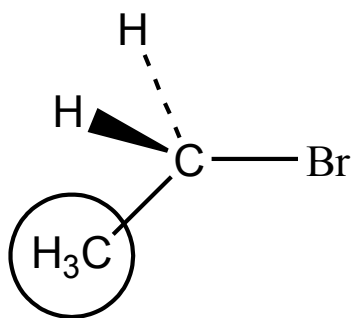
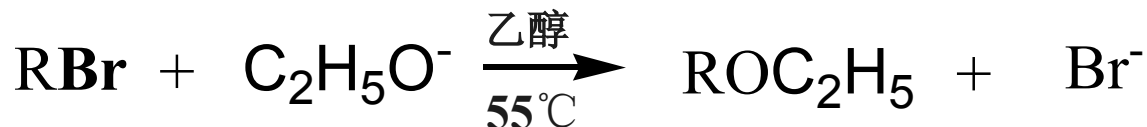
❖ S_N2 反应中 α -C 上的电子效应

—— α -C 上的氢被烷基取代后， α -C 上的电子云密度将增加，也不利于亲核试剂对反应中心的接近。

——一般认为这里立体效应的影响大于电子效应。

❖ S_N2 反应中 β -C 上的空间效应

——对于伯卤烷， β -C 上的氢被甲基（烷基）取代后也能阻碍亲核试剂的进攻。



相对速度: 100

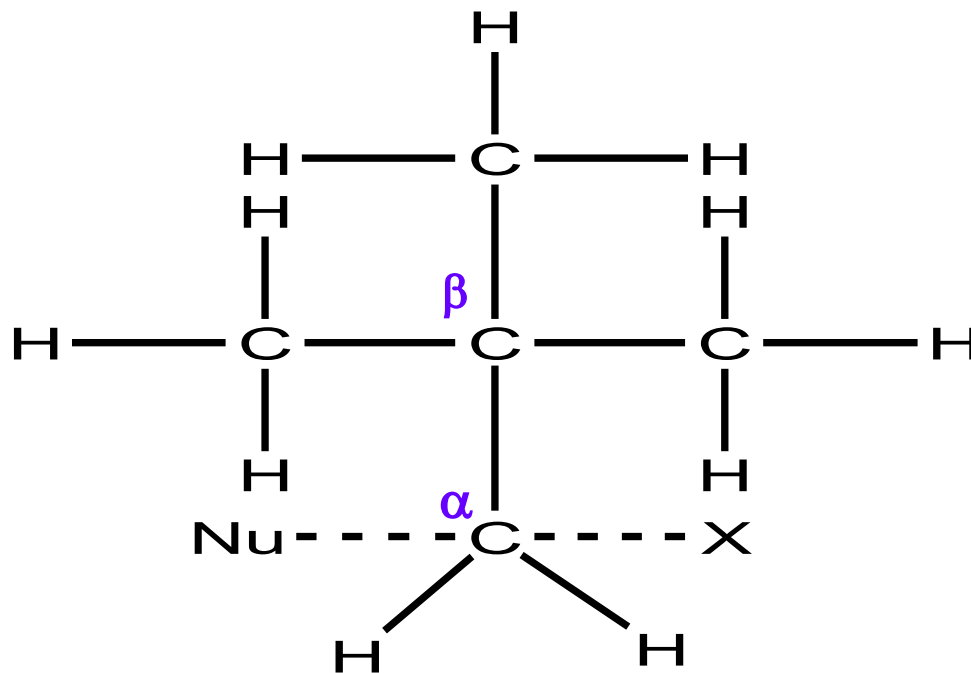
28

3

0.00042

❖ S_N2 反应中 β -C 上的空间效应

—— 溴代新戊烷进行 S_N2 反应的速度比溴乙烷低很多，主要是 β -C 上的三个甲基（烷基）对亲核试剂的进攻起了**阻碍作用**。



—— 烷基结构中的空间效应对 S_N2 反应的速度影响很大。

❖ 烷基结构对反应历程影响的规律

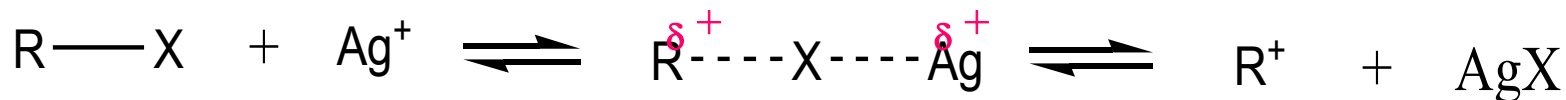
——叔卤烷易形成较稳定的碳正离子，故主要按 S_N1 反应进行。

——伯卤烷则反之，主要按 S_N2 反应进行。

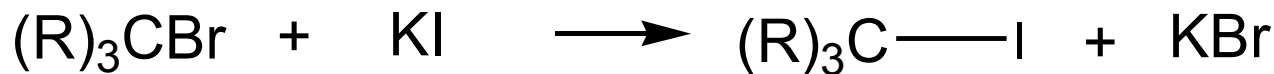
——仲卤烷处于两者之间，反应可同时按 S_N1 和 S_N2 两种历程进行。参见图 9 - 5。

❖ 注意点

- 伯卤烷一般易发生 S_N2 反应，若控制适当的反应条件，也会发生 S_N1 反应。



- 叔卤烷一般易发生 S_N1 反应，若控制适当的反应条件，也会发生 S_N2 反应。



(B) 卤素（即离去基团）的影响

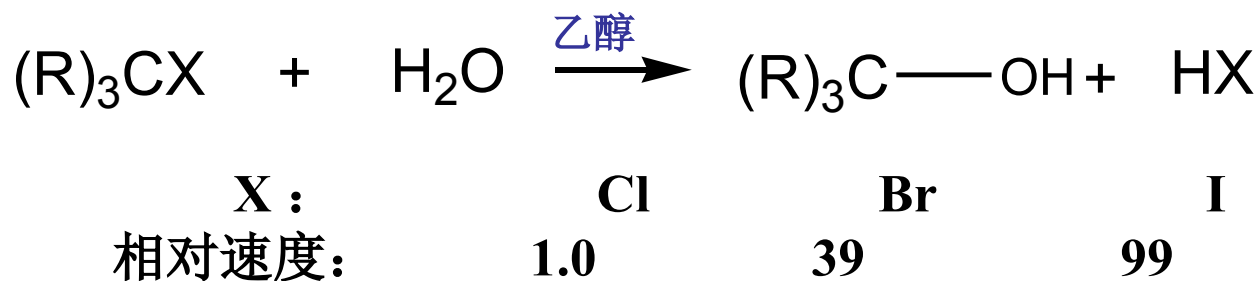
- 卤烷中的卤素离去倾向越大，取代反应越易进行。

——在卤素中， I^- 是最好的离去基团， Br^- 其次， Cl^- 最弱。

——无论 S_N1 或 S_N2 反应，烷基相同卤原子不同的卤烷，其反应速度次序是 $RI > RBr > RCl$ 。

❖ 卤素影响规律的解释

—从 C - X键的离解能和极化度大小来看，都可得到上述次序结论。



- 离去基团易离去，使反应中的中间体碳正离子易生成，则反应有利于按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程进行。

❖ 离去基团的离去能力与其共轭酸的关系

- 卤离子或其他离去基团离去能力的大小次序与其共轭酸的强弱次序相同。

—— 强酸的负离子（如 I^- , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$ 等）

—— 弱酸的负离子（如 HO^- 、 RO^- 、 NH_2^- 等）是差的离去基团。

—— 氢卤酸的酸性大小次序： $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ ，故卤素负离子离去能力的大小次序是： $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ 。

- 离去基团的碱性越小越易离去，亲核取代反应越易进行。

(C) 亲核试剂的影响

- 在 S_N1 反应中，试剂的亲核性和浓度的改变，对反应速度无明显影响。
- 在 S_N2 反应中，试剂的亲核能力愈强，浓度愈大，反应按 S_N2 历程进行的趋势愈大。
- 亲核试剂的亲核能力一般与它的碱性和可极化度有关。

(a) 试剂的亲核性与碱性有关

——碱性强的亲核试剂一般其亲核能力也强。亲核试剂通常是路易斯碱。

——亲核性和碱性是不同的概念，当试剂的亲核原子相同时，其亲核性和碱性一致。例如： $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- > \text{HO}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$

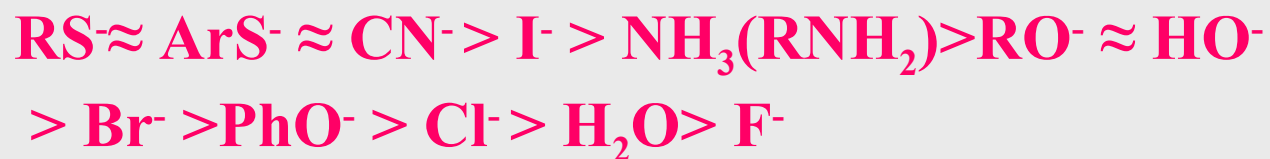
——当试剂的亲核原子是周期表中同一周期元素时，其亲核性和碱性强弱也呈对应关系。例如： $\text{R}_3\text{C}^- > \text{R}_2\text{N}^- > \text{RO}^- > \text{F}^-$

——当试剂的亲核原子是周期表中同一族元素时，情况复杂。一般的，周期表中第三、第四周期元素的亲核力强，第二周期元素的碱性较强。



(a) 试剂的亲核性与碱性有关

- 质子溶剂中，常见亲核试剂的亲核能力大概次序是：



(b) 试剂的亲核性与可极化度有关

—— 原子半径大的原子，其外层电子离原子核较远，易受外界电场影响而变形（即可极化度大），使其变得更易进攻带正电荷的碳原子。

例如， I^- 的体积大于 Cl^- ，故亲核能力 $\text{I}^- > \text{Cl}^-$ 。

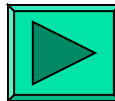
—— 碱性相近的亲核试剂，可极化度大的则其亲核能力强。



(D) 溶剂的影响

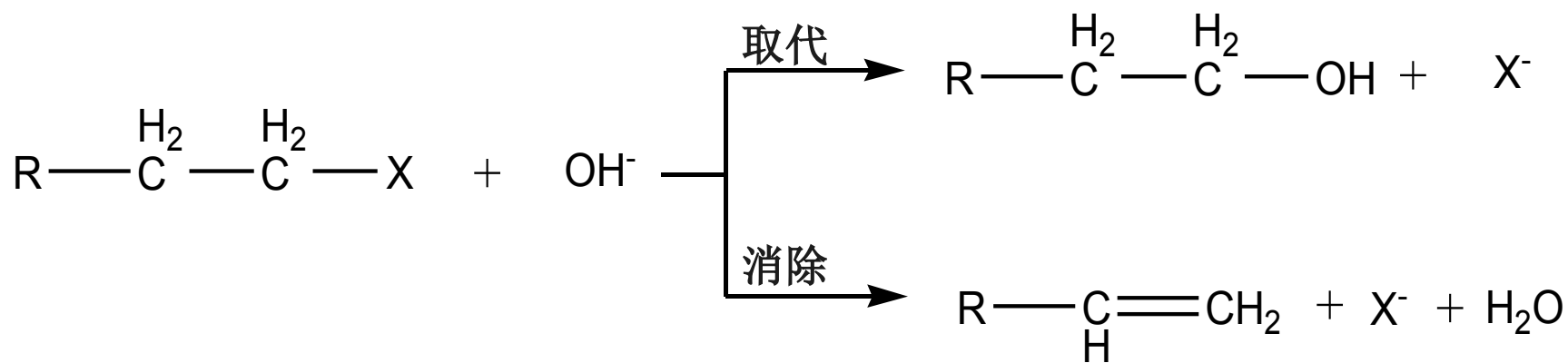
——溶剂极性的大小对反应历程有很大的影响。

——一般的，介电常数大的极性溶剂有利于卤烷的离解，故反应有利于按 S_N1 历程进行。



(6) 消除反应历程

—饱和碳原子上的亲核取代反应常常伴随消除反应发生，且互相竞争。究竟哪一种占优势，则取决于分子结构和反应条件。

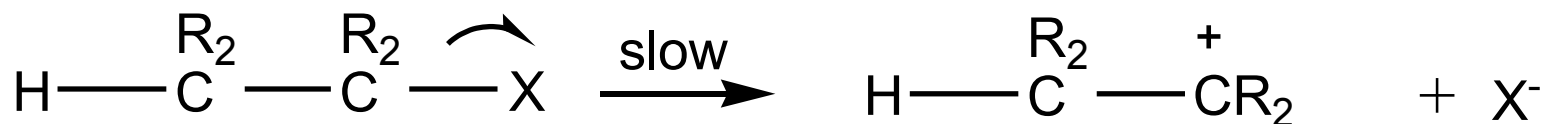


—消除反应也存在单分子消除和双分子消除两种历程。

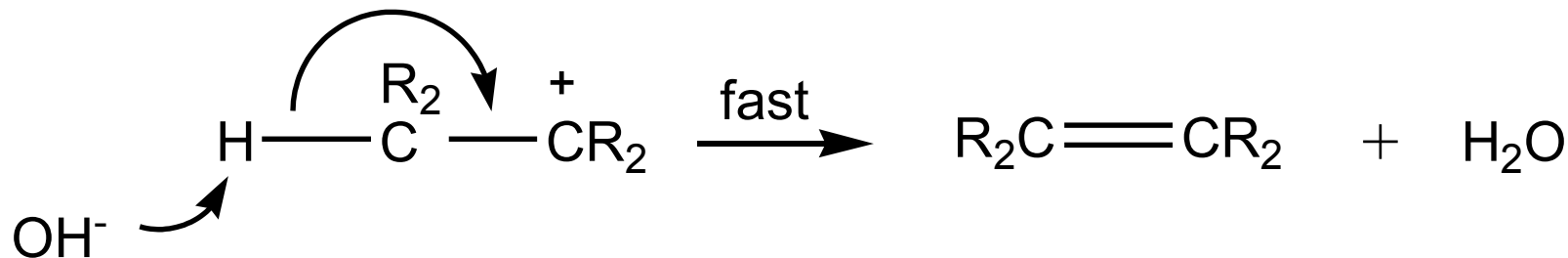
(A) 单分子消除反应 (E1)

—和 S_N1 反应历程相似，单分子消除历程也分两步进行。

- 第一步，卤烷分子在溶剂中首先离解成碳正离子。



- 第二步，在 β 碳原子上脱去一个质子，同时在 α 与 β 碳原子之间形成一个双键。



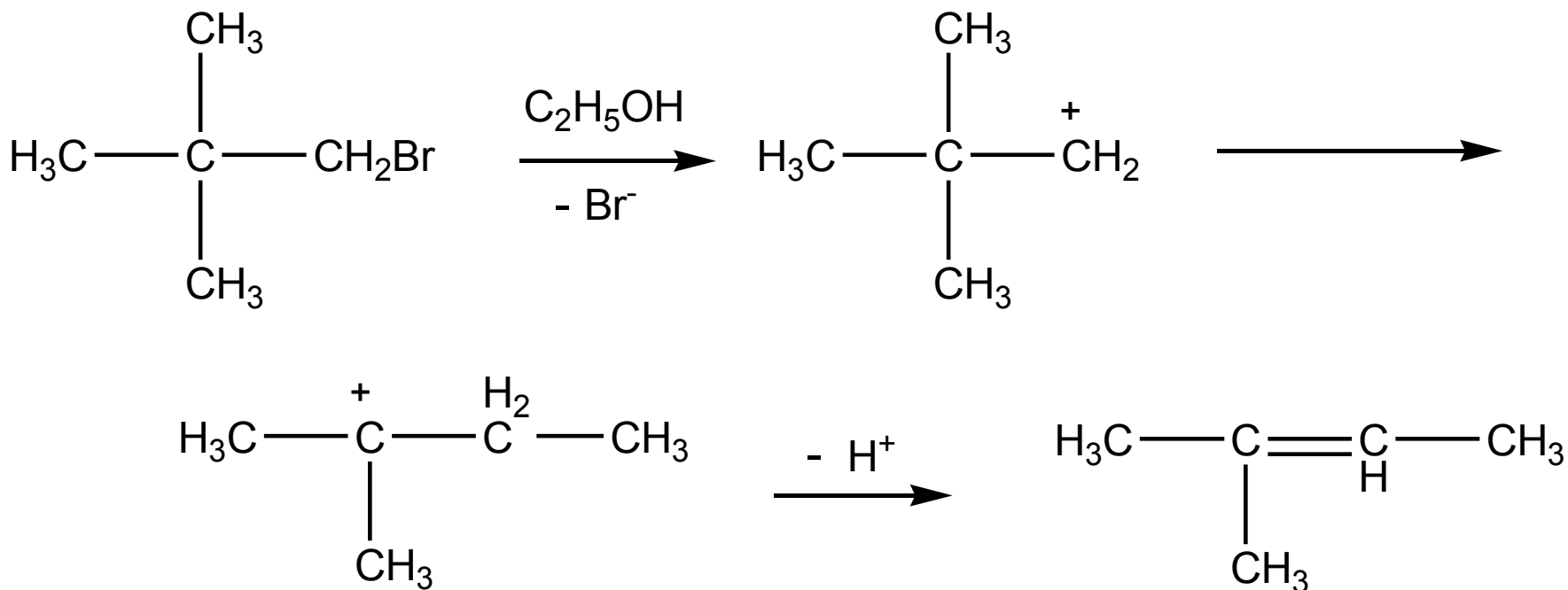
❖ E1 的定义

—第一步生成碳正离子是**决定反应速度的一步**，因为这一步中**只有一种分子发生共价键的异裂**，故该反应历程称为**单分子消除反应**。以 E1 表示。

—E1 和 S_N1 反应常同时发生，判断何种占优势，主要看**碳正离子在第二步反应中消除质子或与试剂结合的相对趋势**。

❖ E1 反应中的重排现象

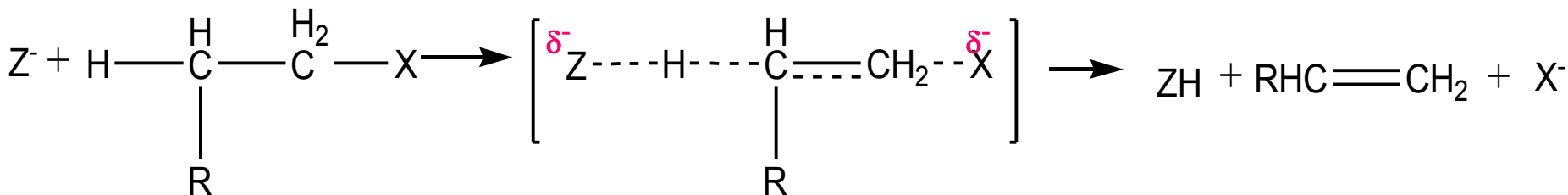
- E1 或 S_N1 反应中生成的碳正离子可发生重排而转变为更稳定的碳正离子，然后再消除质子（E1）或与亲核试剂作用（ S_N1 ）。



—由于碳正离子的形成和发生重排反应有密切关系，故通常把重排反应作为 E1 或 S_N1 反应历程的标志。

(B) 双分子消除反应 (E2)

- 碱性的亲核试剂进攻卤烷分子中的 β -H，使该氢原子成为质子和试剂结合而脱去。
- 同时，分子中的卤原子在溶剂作用下带着一对电子离去，在 β 碳与 α 碳原子间形成双键。反应经过一个能量较高的过渡态。



$\text{Z}^- = \text{HO}^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 等, $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I 等

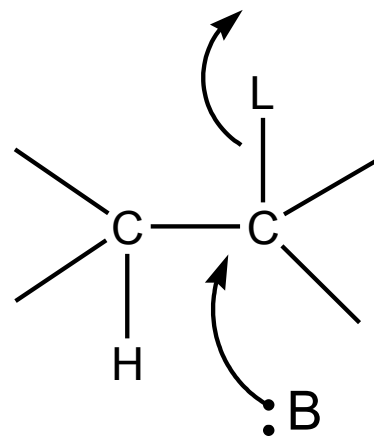
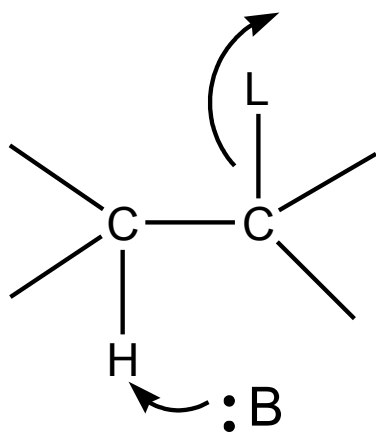


❖ 双分子消除反应（E2）的定义

- **反应不分阶段**，新键的生成和旧键的破裂同时发生。
反应速度与反应物浓度以及进攻试剂的浓度成正比，
说明反应按双分子历程进行，故叫做**双分子消除反应**，以 E2 表示。

❖ E2 与 S_N2 过渡态的区别

- 两者很相似，其区别在于试剂在 E2 中进攻 β - H，而在 S_N2 中则进攻 α - C。故 E2 和 S_N2 反应往往也同时伴随发生。



: B 代表碱性试剂， L 代表离去基团



(C) 影响消除反应的因素

- 消除反应和亲核取代反应常常同时发生并**互相竞争**，其产物之比受**反应物结构**、**试剂**、**温度**、**溶剂**的多种因素影响。

(a) 反应物结构的影响

- 消除反应和亲核取代反应均由同一试剂的进攻而引起，进攻 α -C引起取代，进攻 β -H则引起消除。

✓ **无支链的伯卤烷与强亲核试剂作用，主要按 S_N2 反应。**

— **卤烷 α -C上支链增加，对 α -C进攻的空间位阻加大，则不利于 S_N2 而有利于 $E2$ 。**

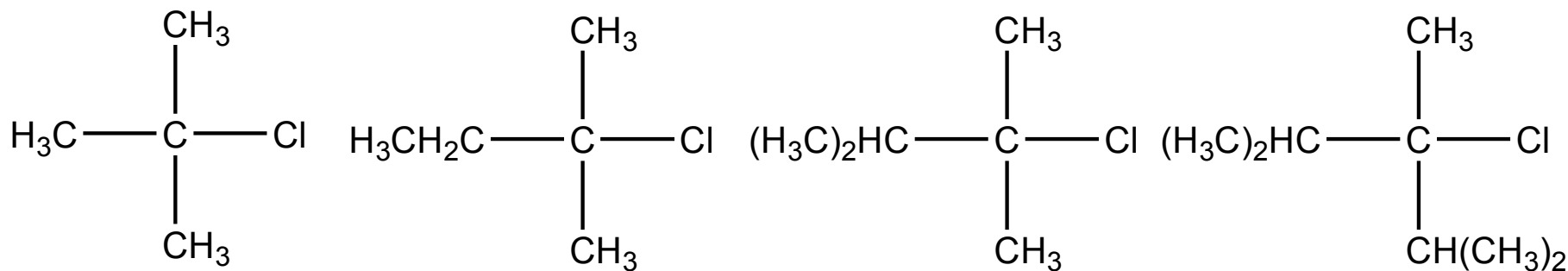
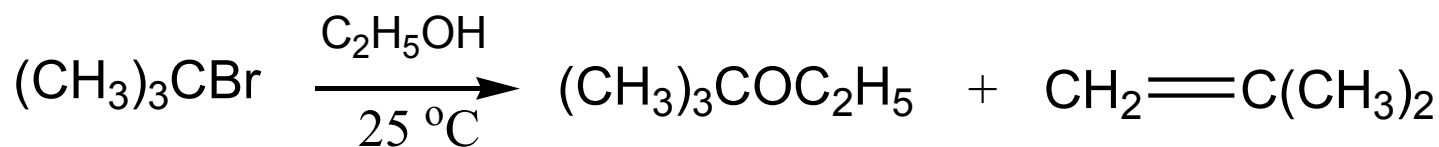
— **β -C上有支链的伯卤烷，因 β -C上的烃基会阻碍试剂从背面接近 α -C 而不利于 S_N2 而有利于 $E2$ 。**

参见 P195 溴烷和乙醇钠在乙醇中的反应。

(a) 反应物结构的影响

✓ 叔卤烷在没有强碱存在时起 S_N1 和 $E1$ 反应，得到取代产物和消除产物的混合物。

— β - C上烷基增多时，对 $E1$ 反应比对 S_N2 更为有利。



消除产物 /%	16
取代产物 /%	84

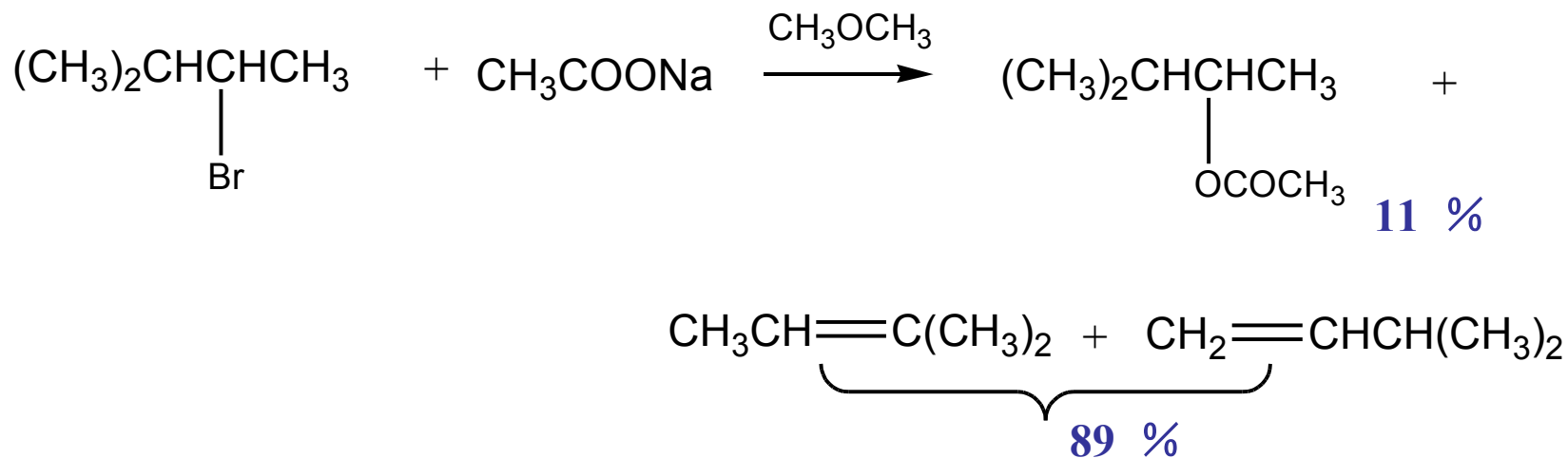
34
66

62
38

78
22

(a) 反应物结构的影响

✓ 仲卤烷情况复杂，介于 S_N1 和 E1 反应之间， β -C 上有支链的仲卤烷更易生成消除产物。



❖ 反应物结构对消除和取代的影响

消除增加



取代增加

✓ 故常用叔卤烷制备烯烃，伯卤烷制备醇、醚等取代产物。

(b) 试剂的影响

① 试剂亲核性和碱性的影响

- 亲核性强的试剂有利于取代反应，亲核性弱的试剂有利于消除反应。

- 碱性强的试剂有利于消除反应，碱性弱的试剂有利于取代反应。

—以下负离子都是亲核性试剂，其碱性大小次序为：





❖ 例子

例 1，当伯或仲卤烷用 NaOH 水解时，常得到加成和消除两种产物，因为 OH^- 既是亲核试剂又是强碱。

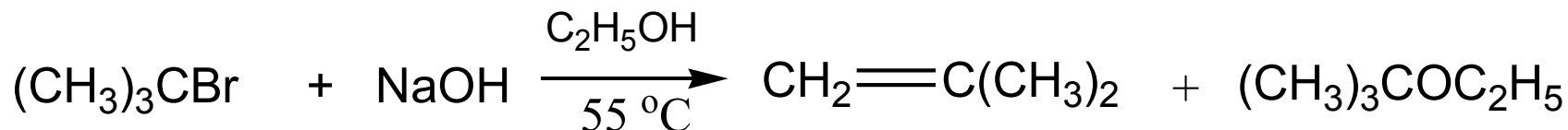
例 2，当卤烷与 KOH 的醇溶液作用时，主要得到消除产物——烯烃，因为 RO^- 是碱性更强的试剂。若试剂碱性加强或碱的浓度增加，消除产物的量也相应增加。

(b) 试剂的影响

② 试剂浓度的影响

- 单分子反应的速度与试剂浓度无关，而双分子反应的速度则随试剂浓度的降低而减小，故降低试剂的浓度，将有利于单分子反应的进行；反之，增加试剂的浓度，则有利于双分子反应的进行。

例如，对于叔卤烷，如增加碱的浓度会增加消除两种产物，因为强碱易进攻叔卤烷的 β 氢原子，使反应有利于按 E2 历程进行。



OH⁻浓度 / mol·L⁻¹

消除产物 / %

取代产物 / %

0	28 (E1)	
0.05	34 (E1 + E2)	66
2.00	93 (E2)	

(c) 溶剂极性和反应温度的影响

- 极性大的溶剂对单分子反应有利，对双分子反应不利，其中对 E2 更不利。因为极性大的溶剂有利于电荷集中而不利于 E2 过渡态电荷的分散。
- 极性弱的溶剂对双分子反应有利，对单分子反应不利，其中对 E2 更有利。
- 由于消除反应的过渡态需要拉长 C - H 键，故消除反应的活化能比取代反应大。因此，升高反应温度往往可提高消除产物的比例。

(D) 消除反应的方向

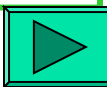
(a) 定向反应和非定向反应

- 当卤烷分子中含有两种不同的 β 氢原子时，其消除反应往往可在不同的方向进行，生成的产物可能不止一种。
- 如果只生成某一种消除产物，这个反应就叫做**定向反应**。
- 如果生成几种可能的消除产物，但其中一种占显著优势，这个反应就叫做**择向反应**。
- 如果几种产物近于平均分布，这个反应就叫做**非定向反应**。

(b) 消除的择向规律与历程的关系

• **E1:** 择向与生成的烯烃稳定性有关。因多烷基取代的烯烃稳定性大，能量低，所需活化能较小，故反应速度快，产物所占比例较多，其择向符合查依采夫规则。
参见图 9-6。

• **E2:** 择向与过渡态有关。因过渡态中已有部分双键的性质，故生成烯烃的稳定性反映在过渡态能量上。生成烯烃的稳定性大，则其过渡态的能量也低，反应所需活化能小，反应速度快，在产物中所占比例也多，因此符合查依采夫规则。
参见图 9-7。



9.2 卤代烯烃

9.2.1 卤代烯烃的分类和命名

- 按照双键和卤原子的相对位置可把常见的一元卤代烯烃分为三类：

① 乙烯型卤代烃——卤原子直接与双键碳原子相连的卤代烯烃

- 通式： $\text{RCH}=\text{CH}-\text{X}$ ；其卤原子很不活泼，一般条件下不发生取代反应

② 烯丙型卤代烃——卤原子与双键相隔一个饱和碳原子的卤代烯烃

- 通式： $\text{RCH}=\text{CHCH}_2-\text{X}$ ；其卤原子很活泼，很容易发生亲核取代反应

③ 孤立型卤代烯烃——卤原子与双键相隔两个或多个饱和碳原子的卤代烯烃

- 通式： $\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n-\text{X}$ ， $n \geq 2$ ；其卤原子活泼性与卤烷中卤原子基本相同。

❖ 卤代烯烃的命名

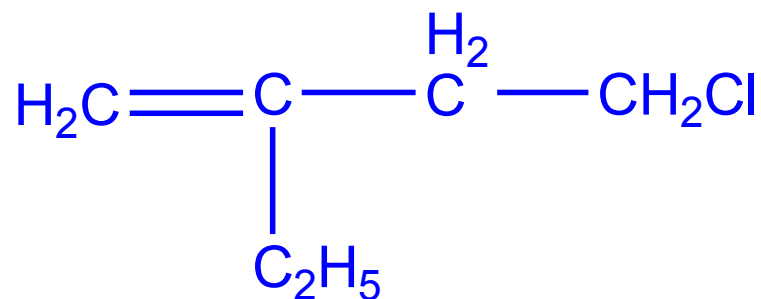
- 卤代烯烃通常用系统命名法，以烯烃为主链，卤素作为取代基，称作卤代某烯。



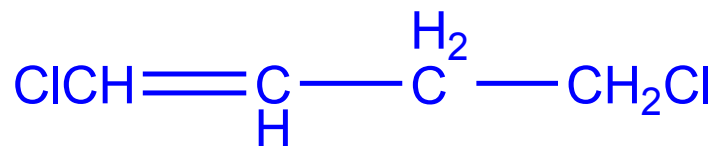
3-溴-1-丙烯
(烯丙基溴)



1, 1-二氯乙烯
(偏二氯乙烯)



2-乙基-4-氯-1-丁烯



1, 4-二氯-1-丁烯



9.2.2 双键位置对卤原子活泼性的影响

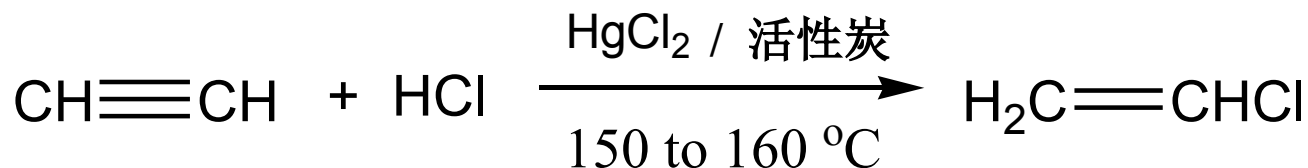
(1) 氯乙烯

(2) 3-氯-1-丙烯 (烯丙基氯)

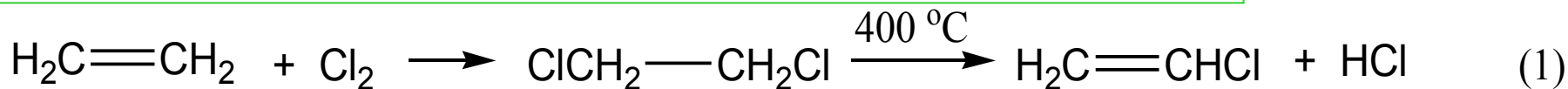
(1) 氯乙烯

(A) 工业制法

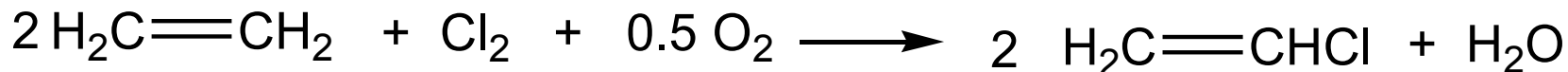
- 乙炔与氯化氢在 HgCl_2 存在下进行加成，可得到氯乙烯。



- 以乙烯为原料的氧氯化法制造，常与氯碱工业相配合。



总氧氯化法的反应可表示为：

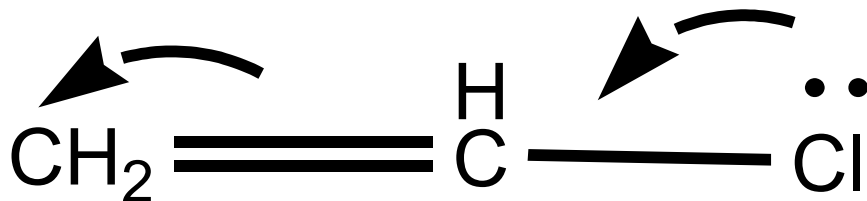
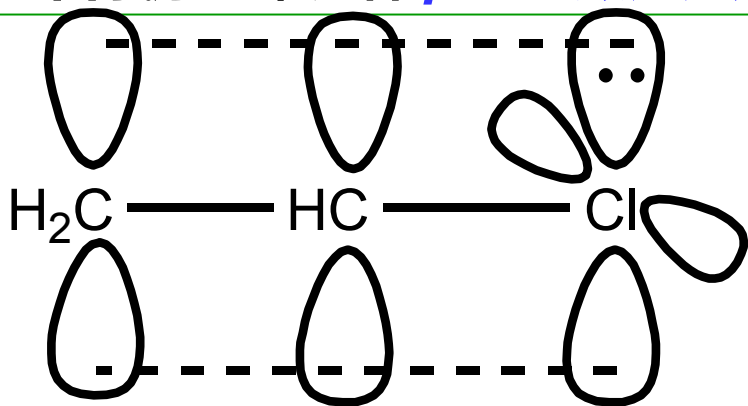


(B) 氯乙烯的结构和性质

• 氯乙烯分子中，氯原子的价电子分布为 $3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$ ，其中一个未成对电子与碳原子的 sp^2 杂化电子组成 C - Cl 键。

• C - Cl σ 键可旋转到一定方向而使 $3p^2$ 电子所处的 p 轨道与双键的 $2p$ 轨道相互平行而发生交盖，形成 p, π 共轭体系。

• 分子中的共轭体系有四个 p 电子，其中两个来自两个碳原子，另两个来自氯原子，这种 p 电子数超过原子数目的共轭体系叫做多电子共轭体系。



(B) 氯乙烯的结构和性质

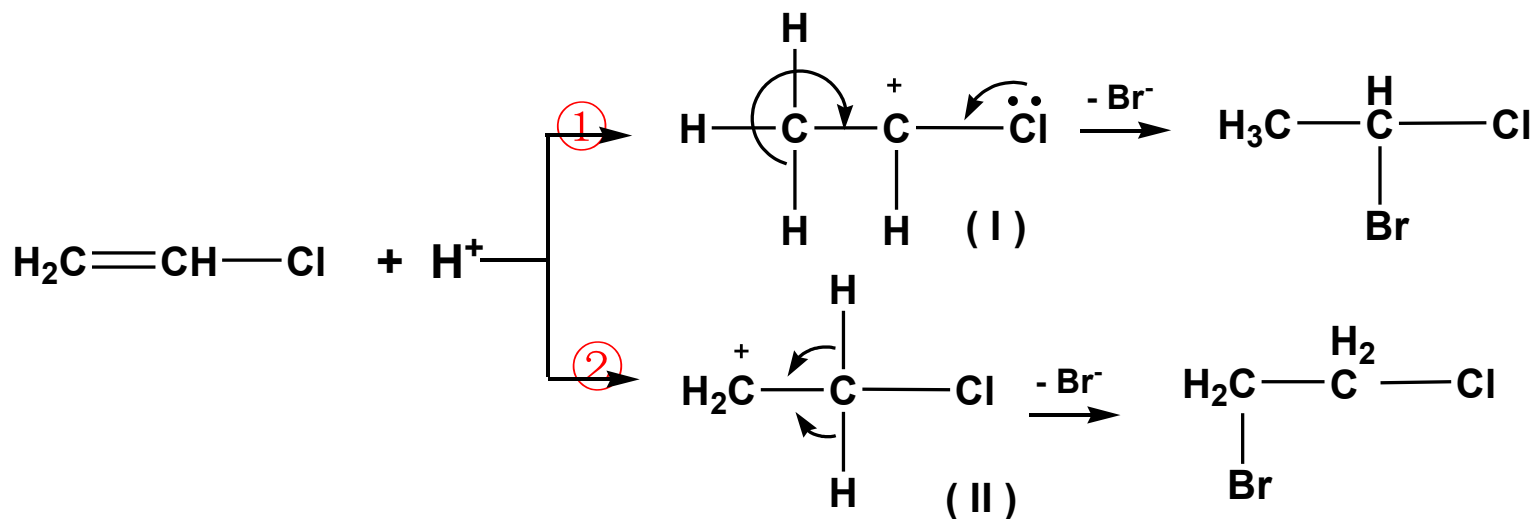
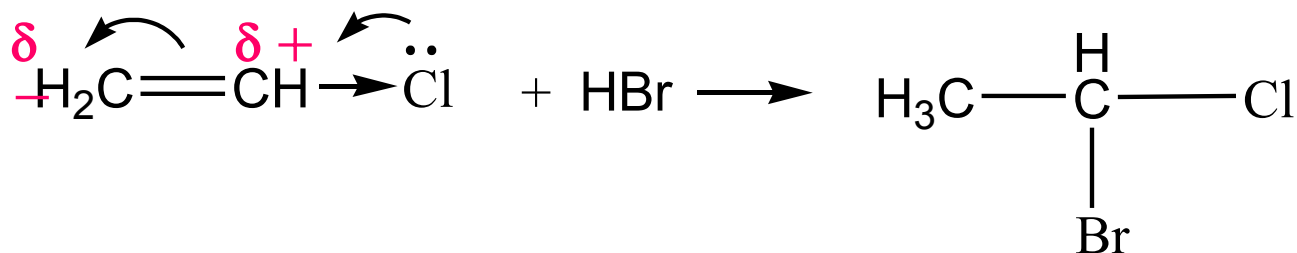
- 由于 p, π 共轭的结果，电子云分布趋向平均化，故 **C - Cl 键的偶极距减小**，键上的电子云密度增加，**键长缩短**，从而致使氯原子的活泼性降低，**不易发生一般的取代反应**。

- 与此同时，**C = C 双键上的 π 电子云也不再局限在原来的范围，而是离域扩展到整个共轭体系**。相应地减弱了碳碳之间的电子云密度，使 **C = C 之间的键长增长**。

m)	键长 (nm)	偶极距	键长 (nm)
CH ₃ CH ₂ Cl	2.05D	C-Cl 0.178	
CH ₂ = CHCl	1.45D	C-Cl 0.172	C=C 0.138
CH = CH			C=C 0.134

❖ 氯乙烯的亲电加成

- 反应较慢，符合马尔可夫尼克夫规律。



❖ 氯乙烯的聚合反应

- 氯乙烯的加成速度较慢可能由于氯的强电负性（诱导效应），使双键处的电子云密度有所降低，反应时过渡态的活化能较高的缘故。

- 氯乙烯在少量过氧化物存在下，能聚合生成白色粉末固体高聚物，称为聚氯乙烯，简称 PVC。



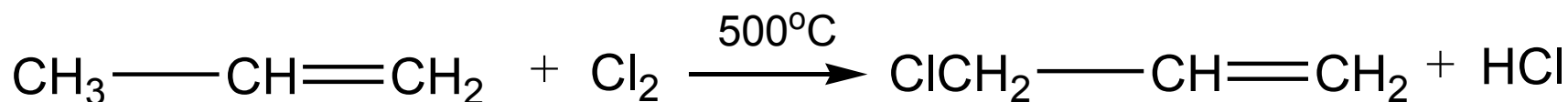
- 聚氯乙烯具有化学性质稳定，耐酸、碱，不易燃烧，不受空气氧化，不溶于一般溶剂等优点，常用来制造塑料制品、合成纤维、薄膜、管材及其他类似物，其溶液可作喷漆。



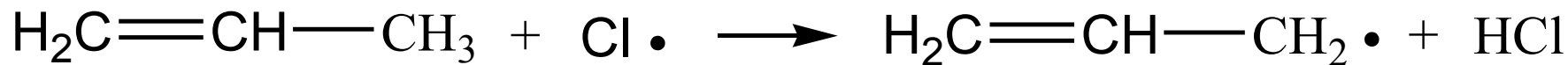
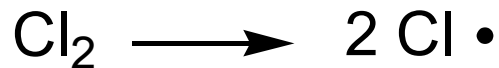
(2) 3-氯-1-丙烯 (烯丙基氯)

(A) 制法

—— 工业制法

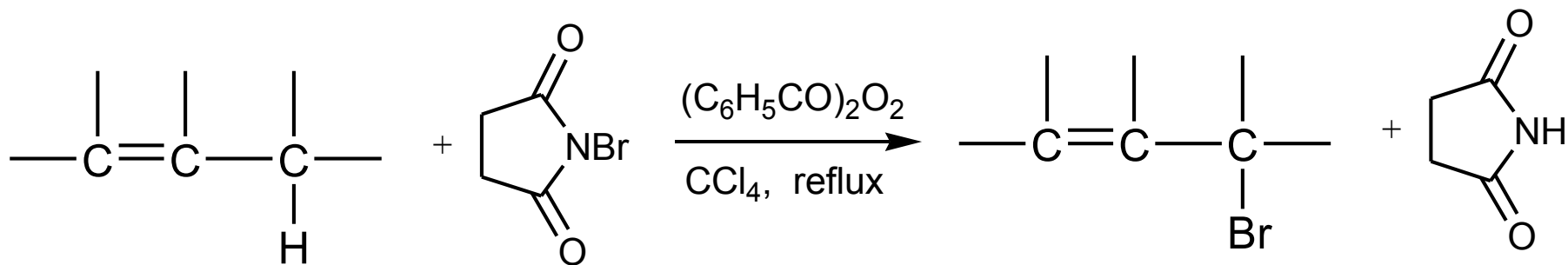


- 反应为一自由基取代历程:

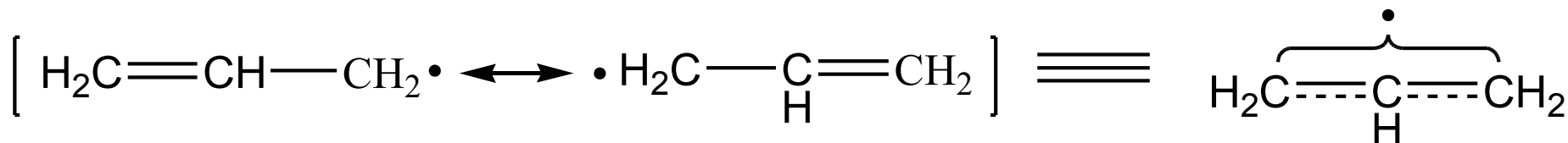


➤ 实验室制法

- 对烯丙基型化合物进行 α -溴代反应，常用 N-溴代丁二酰亚胺 (NBS) 为溴化剂，在四氯化碳溶剂及过氧化甲酰存在下进行。



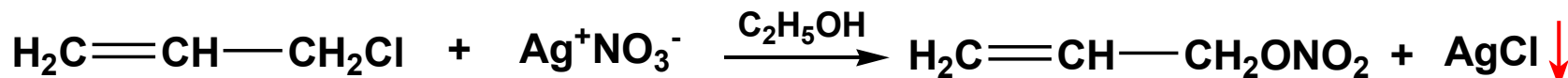
- 溴优先取代 α -H，选择性很好，为自由基反应。
- 丙烯基因可产生较稳定的烯丙基自由基，故易发生 α -氯代或 α -溴代。



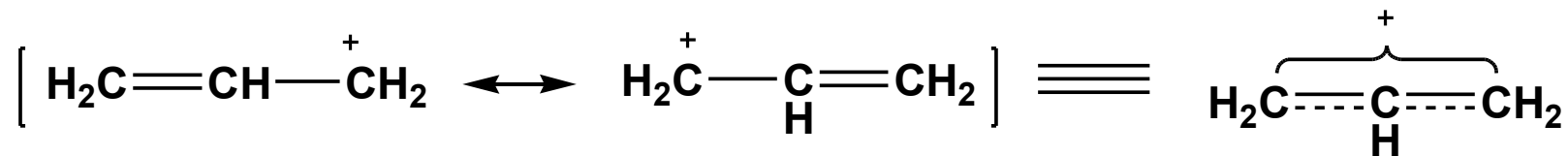
(B) 烯丙基氯的化学性质

—— 亲核取代反应

- 烯丙基氯中的氯原子非常活泼，很容易发生取代反应，一般比叔卤烷中的卤原子活性还要大。



- 对于 $\text{S}_{\text{N}}1$ ，烯丙基氯的这种活泼性是因为氯离子解后可产生稳定的烯丙基碳正离子，故有利于该反应。参见图 9-9。

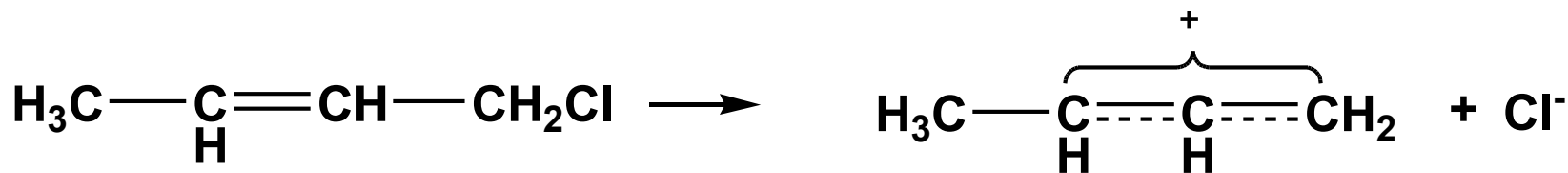
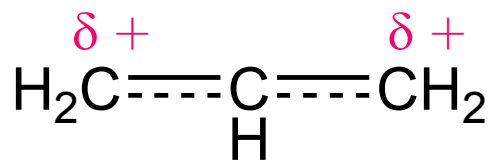


- 烯丙基氯对 $\text{S}_{\text{N}}2$ 也非常活泼，因为其过渡态较稳定，参见图 9 - 10。

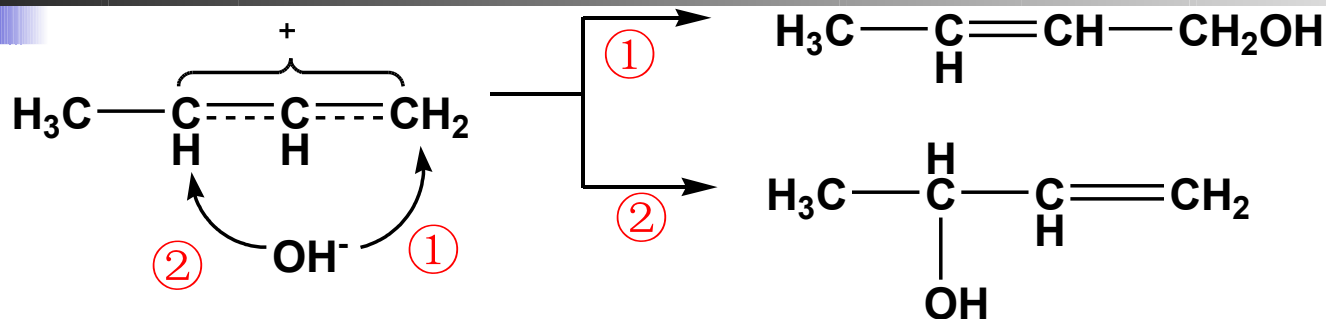
(B) 烯丙基氯的化学性质

—— 亲核取代反应

- 从烯丙基碳正离子的电子云分布来看，两端碳上都带有部分正电荷，故遇亲核试剂如 OH^- 时，有两种可能的进攻位置。

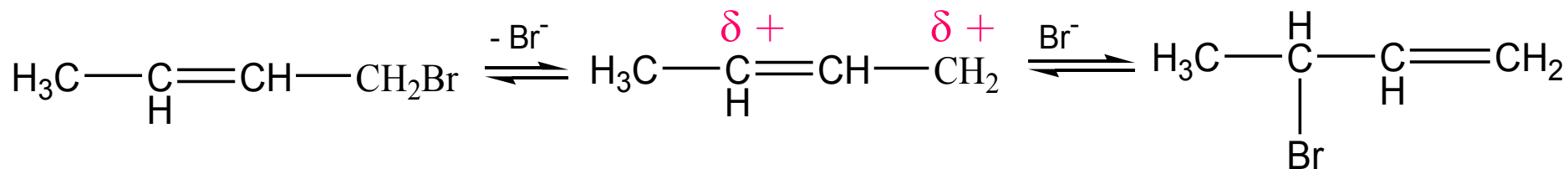


➤ 烯丙位重排



• 上述 2 - 丁烯基氯，水解后得到两种产物，似乎发生了羟基转移位置的分子重排，但实际上是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程，这种现象称为烯丙位重排。

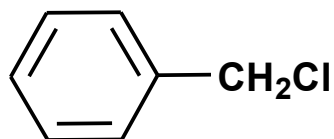
• 单独加热取代的烯丙基卤时，也有烯丙位重排现象。



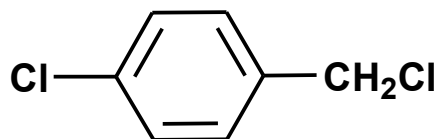
9.3 卤代芳烃

—— 一类是由卤素取代芳烃侧链上的氢而生成。

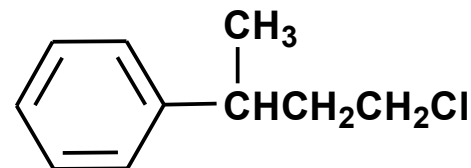
命名时，以烷烃为母体，卤素和芳基都作为取代基。



苯氯甲烷
(苄基氯)



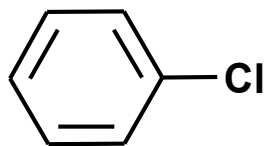
对氯苯氯甲烷



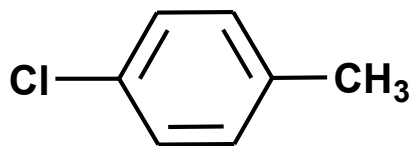
2-苯基-4-氯丁烷

—— 另一类是由卤素取代芳烃上的氢而生成。

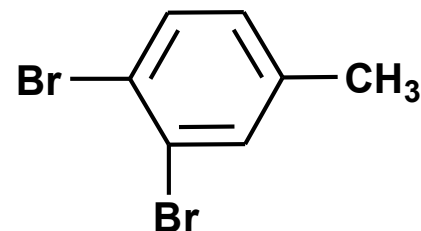
命名时，以芳烃为母体，卤素作为取代基。



氯苯



对氯甲苯
(4-氯甲苯)

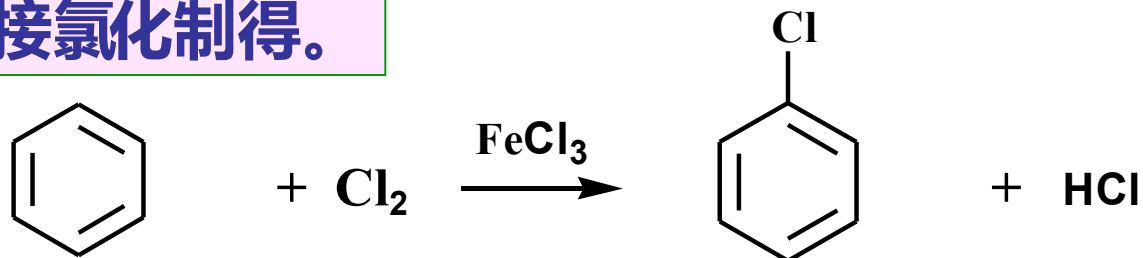


3,4-二溴甲苯

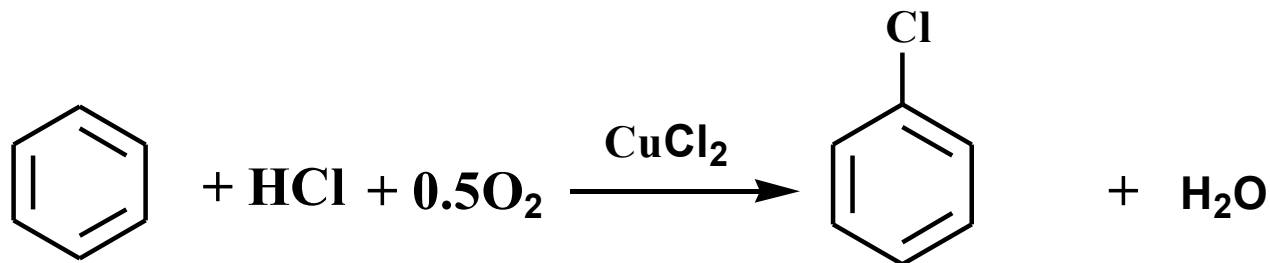
9.3.1 氯苯

(1) 制法

— 由苯直接氯化制得。



— 工业上将苯蒸气、空气及 HCl 通过 CuCl₂ 催化剂 (浮石为载体) 制得。



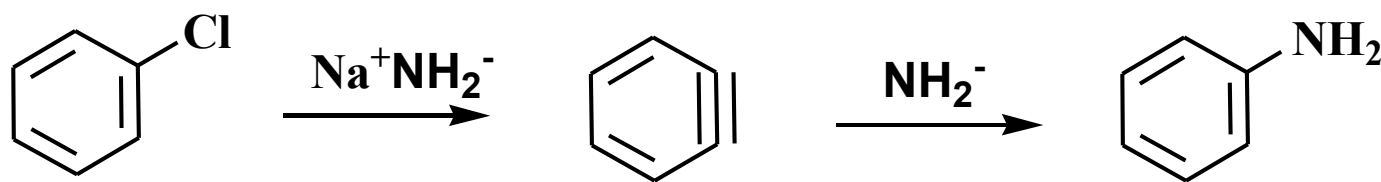
(2) 氯苯的性质

- 氯苯为无色液体，沸点 132°C ，可用作溶剂和有机合成原料，也是某些农药、药物和染料中间体的原料。

——氯苯分子中的氯原子与氯乙烯分子中的氯原子的地位很相似，直接与苯环上的 sp^2 杂化碳原子相连，故不活泼。

——氯苯在一般条件下不能发生亲核取代反应，除非用非常强的碱。

- 例如，在液氨中，用氨基钠与氯苯作用可生成苯胺。但该反应不是一个简单的取代反应，而实际是分两个阶段：先消除再加成。



苯炔（活性中间



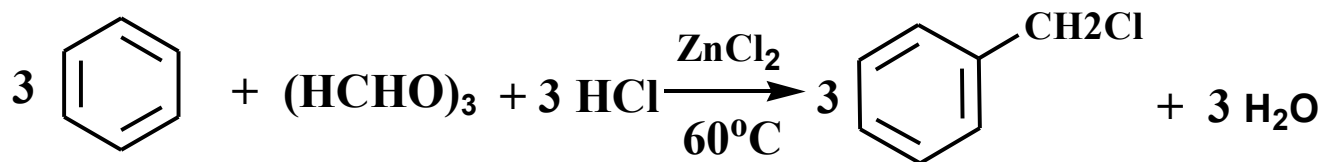
9.3.2 氯苯甲烷（又叫氯化苄或苄氯）

(1) 制法

— 工业上制备苯氯甲烷是在日光或较高温度下将氯气通入沸腾的甲苯中，到质量增加达理论量为止。也可从苯的氯甲基化来制取。

— 实验室可通过甲苯与 NBS 反应合成苯溴甲烷。

— 芳烃与甲醛及 HCl 在无水 $ZnCl_2$ 存在下发生反应，芳环上的氢原子能被氯甲基（ $-CH_2Cl$ ）取代，故此反应叫做氯甲基化反应。



- 在实际操作中，可用三聚甲醛代替甲醛。催化剂最常用的为 $ZnCl_2$ 外，还可用 $AlCl_3$ 、 $SnCl_2$ 、硫酸及醋酸等。

(2) 性质

——氯苯甲烷是一种催泪性的液体，沸点 179°C ，不溶于水。

——苯氯甲烷可发生水解、醇解、氨解等亲核取代反应。

- 氯苯甲烷易水解为苯甲醇，是工业上制备苯甲醇的方法之一；在有机合成上常用作苯甲基化剂。
- 苯氯甲烷在室温下，和硝酸银的乙醇溶液作用立刻出现 AgCl 沉淀。
- 苯氯甲烷，和镁在无水乙醚存在下，易生成格利雅试剂。

(2) 性质

—— 氯苯甲烷分子中的氯原子与烯丙基氯分子中的氯原子的地位很相似，故具有较大的活泼性， S_N1 和 S_N2 反应都易于进行。

- 在进行 S_N1 反应时，氯苯甲烷易离解成较稳定的苄基碳正离子。参见图 9 - 12。

- 甲苯侧链氯化和丙烯的情况相似，由于超共轭效应，使甲苯的甲基上的 C - H 键的离解能降低而较易断裂，生成比较稳定的中间体——苄基自由基。参见图 9 - 13。



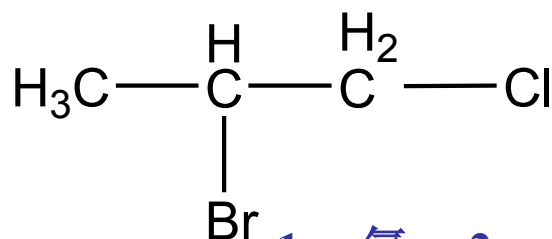
9.4 多卤代烃

- 多卤代烃可分为两类：

—— 一类是两个或两个以上的卤原子分别连在不同的碳原子上。
它们的性质和卤烷相似。



1, 2-二氯乙烷
(对称二氯乙烷)



1-氯-2-溴丙烷

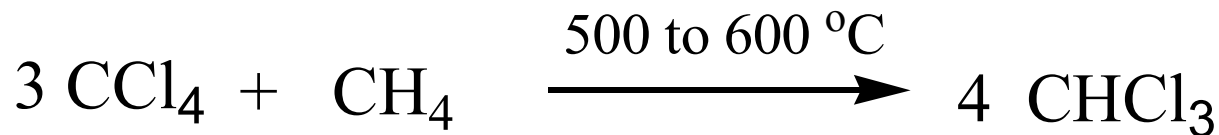
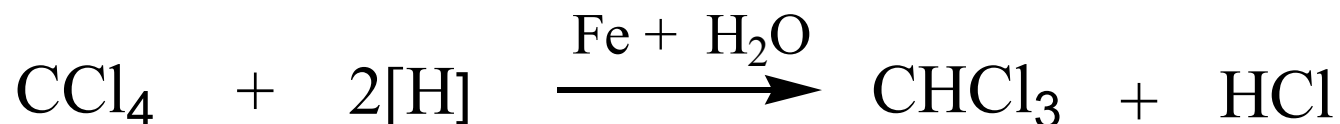
—— 另一类是多个卤原子连在同一碳原子上，其性质比较特殊。
例如， CHCl_3 、 CCl_4 等。

—— 一般地，易卤代烃中多引入一个卤原子，其 C - X 键的活性则明显降低。以水解为例，氯原子的活泼性如下： $\text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{CCl}_4$ ，这可能由于卤素吸电子的相互影响，使 C - X 键极性减小，从而变得稳定。

9.4.1 三氯甲烷（俗称氯仿）

（1）制法

- 可从甲烷氯化得到，也可从四氯化碳还原得到。



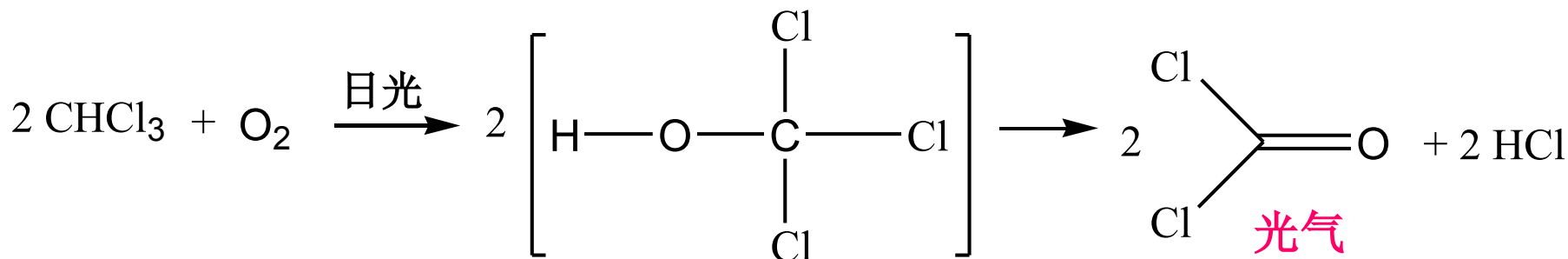
- 工业上还可用乙醇或乙醛与次氯酸盐作用来合成氯仿。

9.4.1 三氯甲烷（俗称氯仿）

（2）性质

—是一种无色而有甜味的液体，沸点 61.2°C ，不能燃烧，不溶于水，是一良好的不燃性溶剂，能溶解油脂、蜡、有机玻璃和橡胶等，常用于提取中草药有效成分和精制抗生素，还广泛用于合成原料，具有麻醉作用。

—氯仿中由于三个氯原子的强吸电子效应，其 C - H键变得活泼，易在光作用下被空气中的氧所氧化，分解为毒性很强的光气。



• 故氯仿要保存在棕色瓶中，装满到瓶口加以封闭，以防止和空气接触。通常可加入 1%乙醇以破坏可能生成的光气二转变为无毒的碳酸二乙酯。

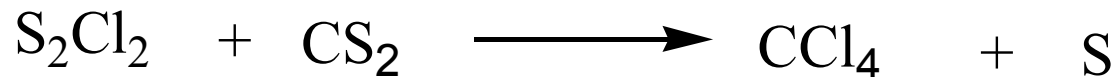
9.4.2 四氯化碳

—是一种无色而有特殊气味的液体，沸点 26.8°C ，不能燃烧，受热易挥发，其蒸气比空气重，不导电，是一**常用灭火剂**。

—四氯化碳在 500°C 高温时，能发生水解而有少量光气生成。故**灭火时要注意空气流通**。

—**主要用于合成原料和溶剂**，能溶解脂肪、油漆、树脂和橡胶等，又常用于干洗剂。**有一定毒性**，能损害肝胀。

—四氯化碳是甲烷氯化的最终产物，工业上用甲烷与氯（1:4）混合，在 440°C 作用制备，产量可得到 96%。也可由氯与二硫化碳在 AlCl_3 、 FeCl_3 或 SbCl_5 存在下作用制得。





9.4.3 多氟代烃

—若用烃直接氟化制备氟代烃，反应异常剧烈，放出大量的热，而使碳碳键断裂。虽可用氮气稀释等方法缓和反应，但得到的产物很复杂。

—常用卤烷和无机氟化物进行置换反应来制备氟代烷或多氟代烷。常用的无机氟化物有 SbF_3 、 HF 、 CoF_3 等。

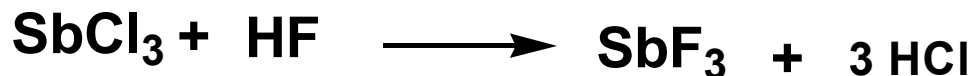
9.4.3 多氟代烃

(1) 二氟二氯甲烷

—工业上可由四氯化碳和干燥的 HF 在 SbCl_5 或 FeCl_3 作用下制得。



—也可由四氯化碳和 SbF_3 在 SbCl_5 作用下制得。

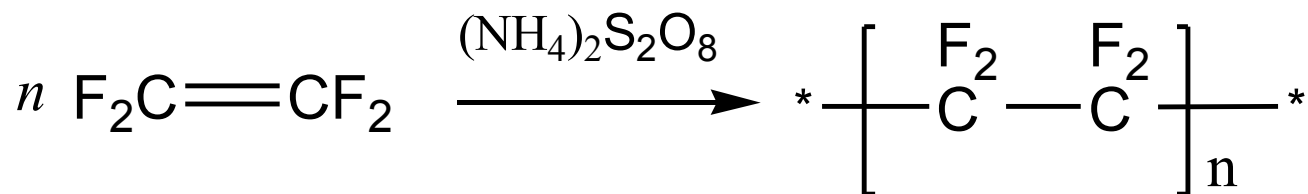


—无色、无臭、无毒、无腐蚀性、化学性质稳定的气体。沸点 -29.8°C ，易压缩成不燃性液体。解压后立刻气化，同时吸收大量热，故广泛用作致冷剂、喷雾剂、灭火剂等。商品名叫做“氟里昂 - 12”或 F_{12} 。

9.4.3 多氟代烃

(2) 四氟乙烯

—常温下为无色气体，沸点 -76.3°C ，不溶于水，可用于有机溶剂。
在过硫酸铵引发下，可聚合成聚四氟乙烯。



—工业上由氯仿和 HF 在 SbCl_5 作用下制得。

