

第七章 卤代烃

一、卤代烃的分类

二、卤代烃的命名

三、物理性质

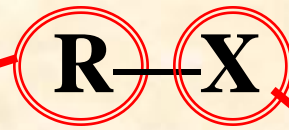
四、卤代烃的化学性质(重点)

五、亲核取代反应历程(重点、难点)

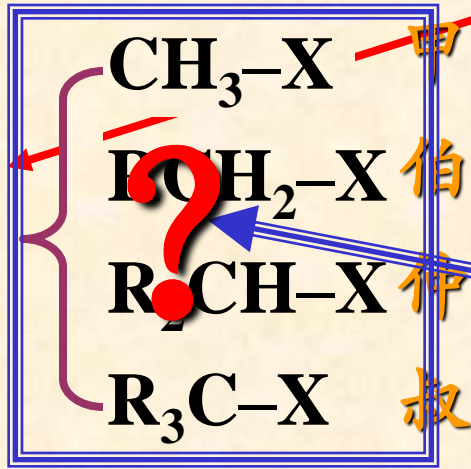
六、卤代烃的制备

七、多卤代烃(自习)

一、卤代烃的分类





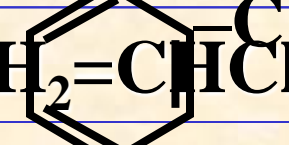
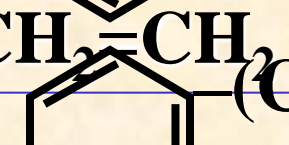
卤代烷烃



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 一卤代烃
 CCl_4 、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 CF_2Cl_2 多卤代烃

活性：烯丙型 > 卤代烷 > 乙烯型

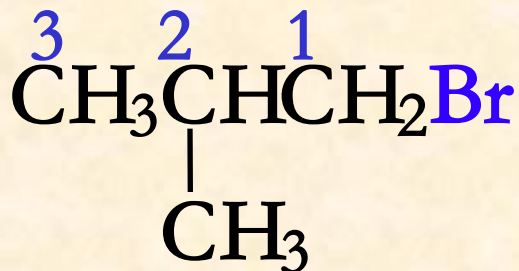
卤代烯
卤代芳烃

$\text{RCH}=\text{CH-X}$ (p-π共轭) (乙烯型) 最不活泼	 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-X}$ (卤苯型)	$\text{C}=\text{C}$
$\text{RCH}=\text{CH-CH}_2\text{-X}$ (烯丙型) 最活泼	 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	0.178
$\text{RCH}=\text{CH-(CH}_2\text{)}_n\text{-X}$ (烷基型)	 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-X}$ (苄基型)	0.134
	 $(\text{CH}_2)_n\text{-X}$ (烷基型)	0.134



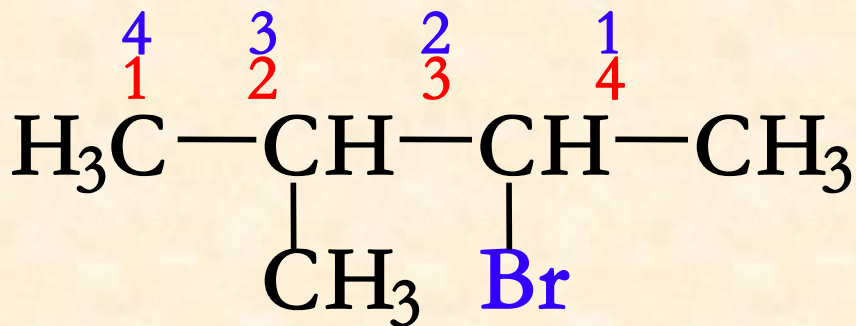
二、卤代烃的命名 系统命名法;俗名;

1. 系统命名: 将卤素原子看成取代基。



2-甲基-1-溴丙烷

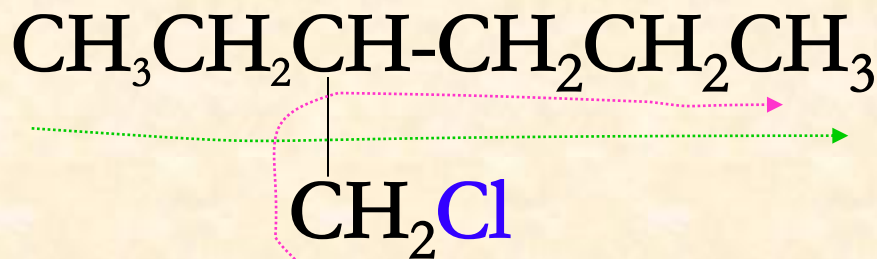
2-甲基-3-溴丁烷

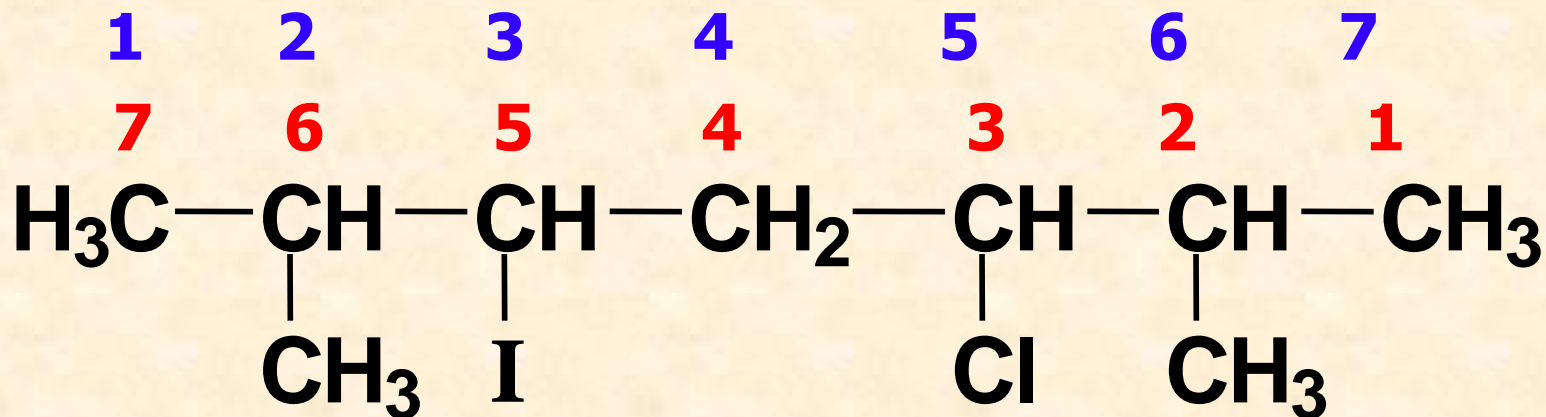


3-甲基-2-溴丁烷(错)

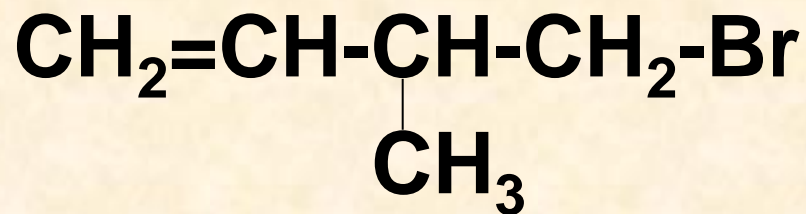
2-乙基-1-氯戊烷

或: 3-氯甲基己烷

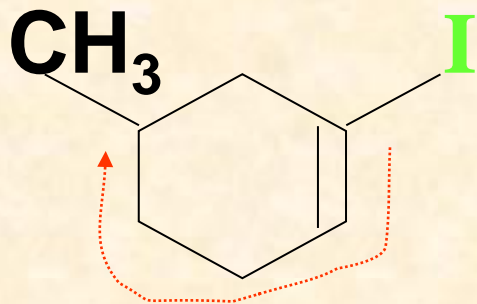




2, 6-二甲基-3-氯-5-碘庚烷



3-甲基-4-溴-1-丁烯



5-甲基-1-碘环己烯

2. 普通命名法:

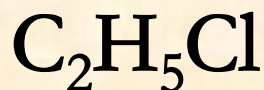
俗名

卤(代)某烃或某烃基卤。



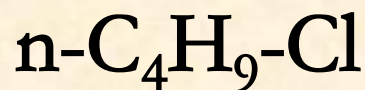
三氯甲烷

氯仿

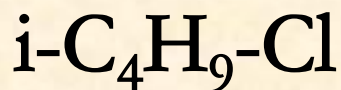


氯乙烷

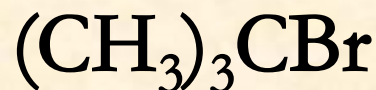
乙基氯



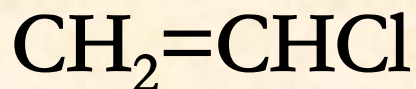
正丁基氯



异丁基氯



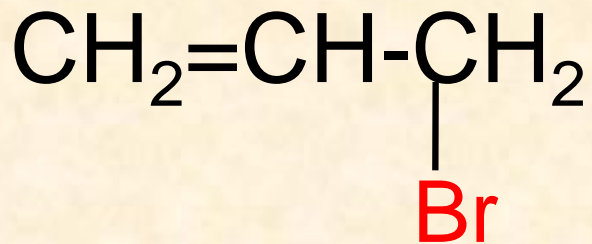
叔丁基溴



氯乙烯

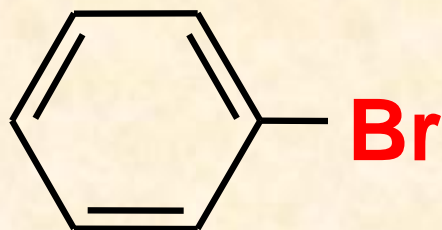
乙烯基氯



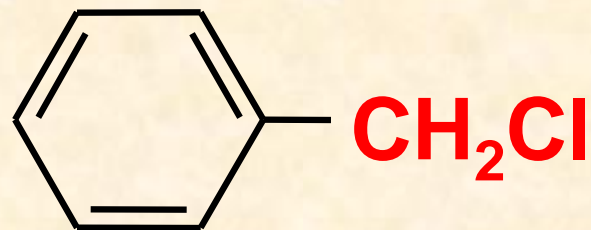


3-溴丙烯

烯丙基溴



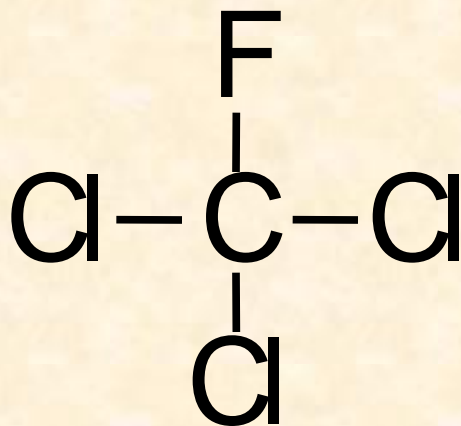
溴苯



苯氯甲烷

苄基氯

氯化苄



三氯氟甲烷

氟利昂-11

三、物理性质

1. **状态**：室温下除 CH_3Cl 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 CH_3Br 是气体外，其它卤代烃都是液体或低熔点的固体。纯净的卤代烷都是无色的，但长期放置的碘代烷因为能析出碘而呈棕红色。

2. **bp、mp比相应的烷烃高**。因为C-X键是极性共价键，因此卤代烃的极性大于同碳烷烃，其熔沸点也高于同碳烷烃。

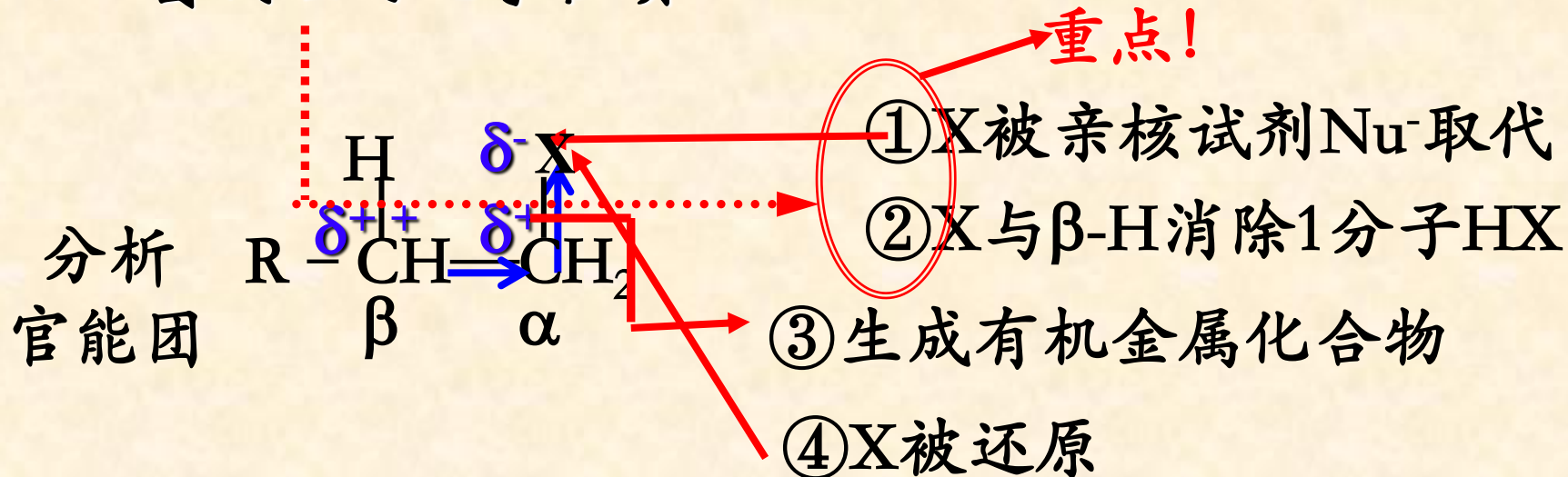
3. **溶解性**：不溶于水，而能与烃混溶，并能溶解许多非极性及弱极性有机物。

4. **密度**： $\text{R-Cl} < \text{R-Br} < \text{R-I}$ 。多氯代烃、溴代烃和碘代烃比重大于1。

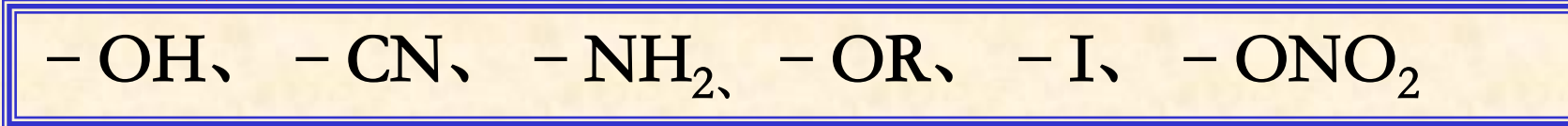
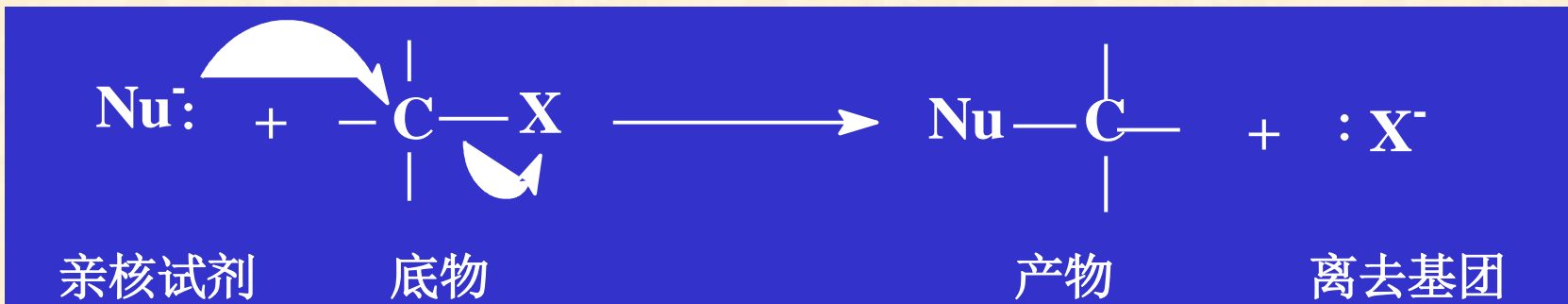
5. 一卤代烃具有不愉快的气味，其蒸汽有毒。



四、卤代烃的化学性质



1、亲核取代反应



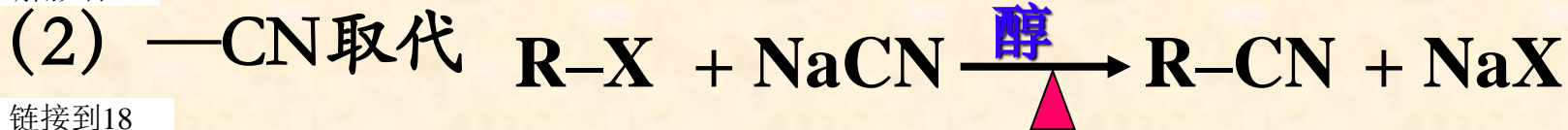


(水解)



链接17

电子效应对水解影响



链接到18

相转移催化

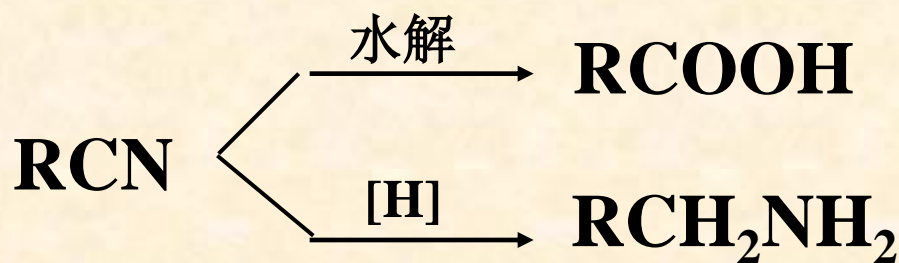
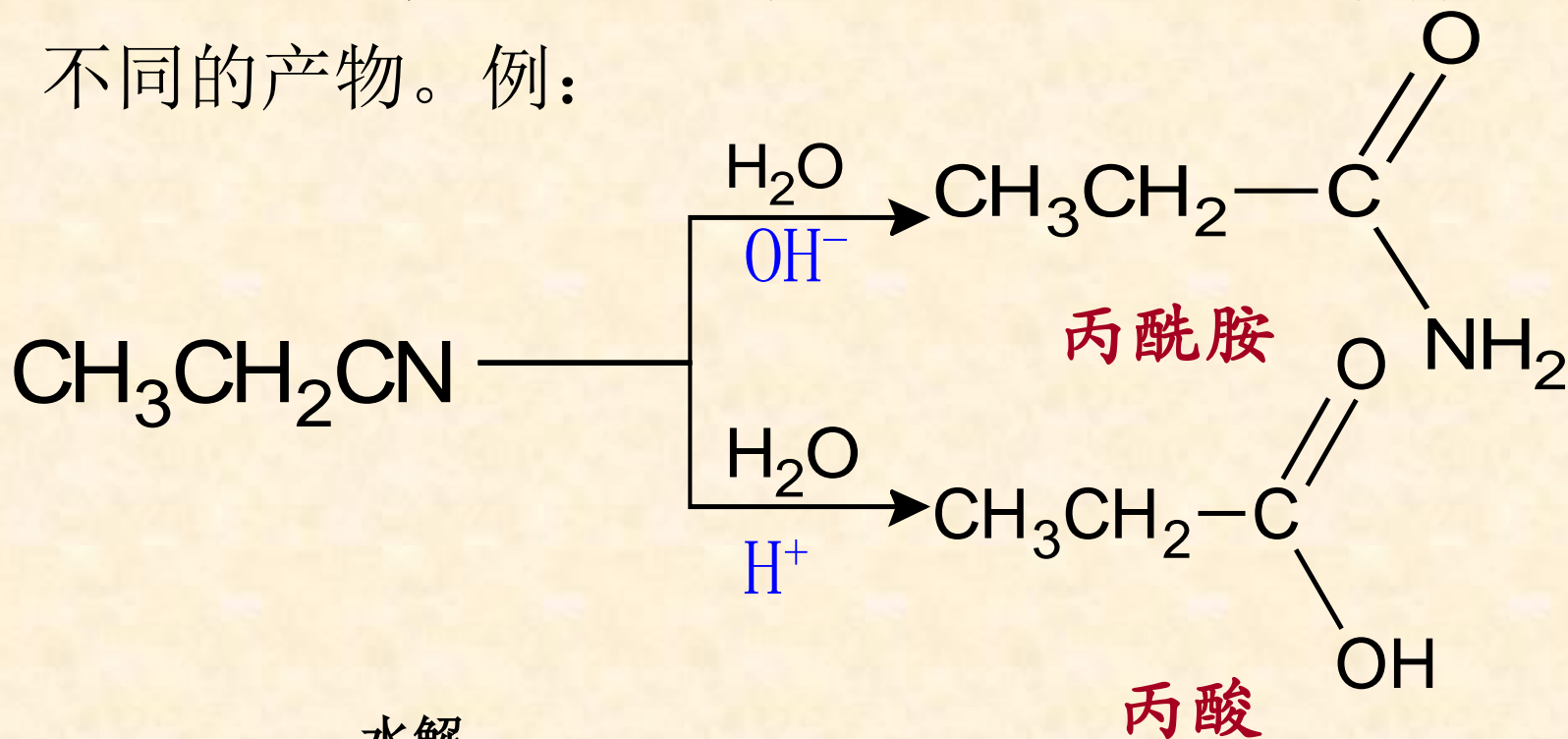


(4) —OR取代 ——威廉姆森合成(制备混醚)



NaI溶于丙酮, NaCl、NaBr不溶 (X=Cl、Br)

生成的腈可以发生水解，但在不同的条件下生成不同的产物。例：



(6)—ONO₂取代——

AgNO₃鉴别各类卤代烃

卤代烃与AgNO₃的醇溶液共热,生成硝酸酯和AgX沉淀:



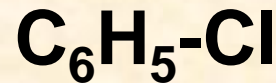
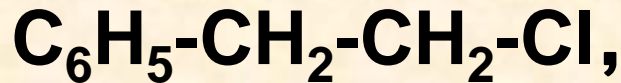
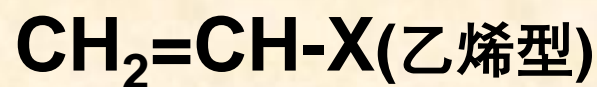
不同结构的卤代烃卤原子活性不同,产生AgX的速度不同。

叔卤代烃

伯、仲卤代烃



孤立型(伯、仲)



室温迅速生成AgX↓

加热才起反应

加热也不反应

Problem 1: 鉴别 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl}$

练习1:

(3)	1-氯戊烷	2-溴丁烷	1-碘丙烷
	白色沉淀	淡黄色沉淀	黄色沉淀

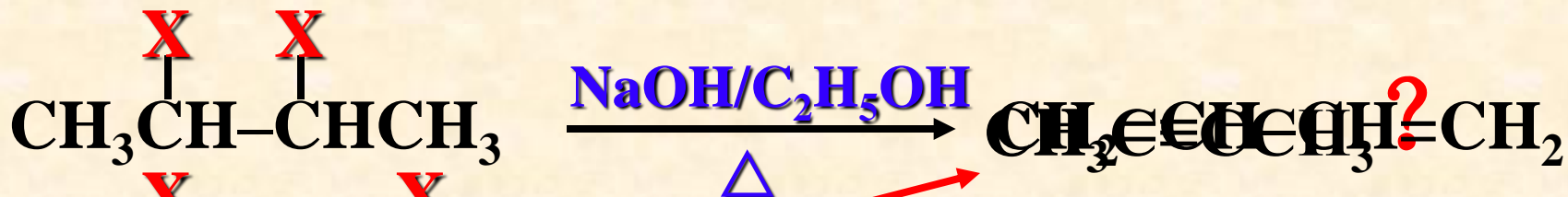
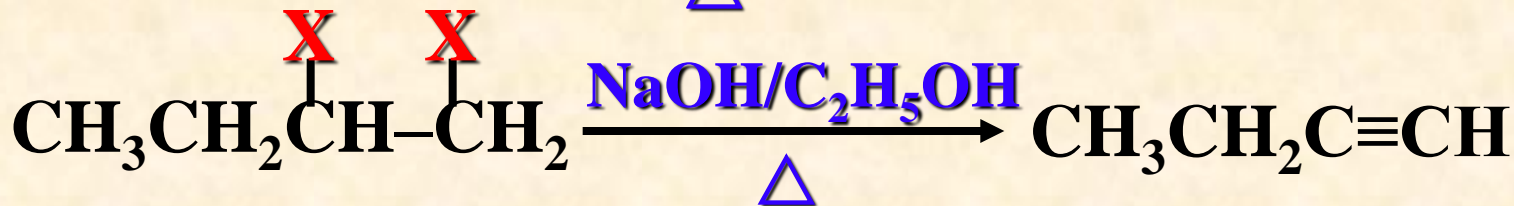
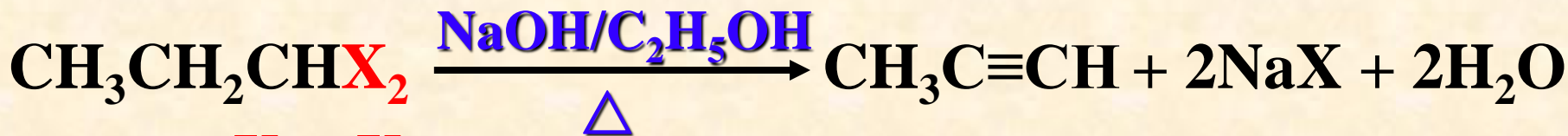
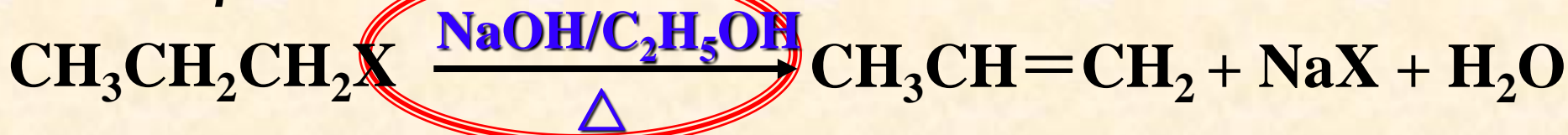
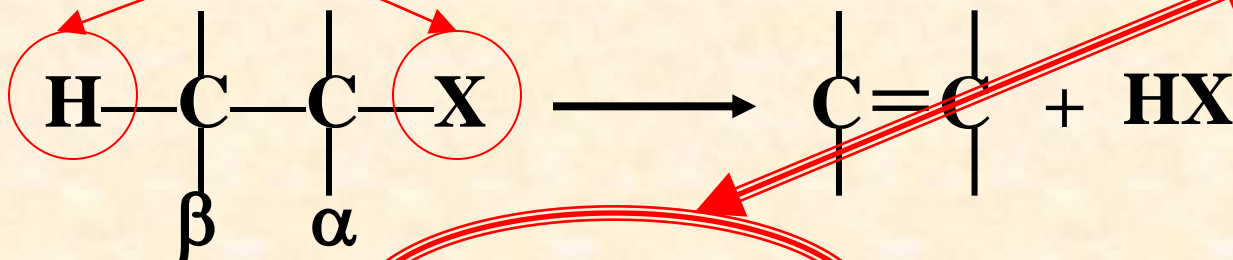
反应能力差异 {

- 不同卤素 $R-I > R-Br > R-Cl$
- 不同烃基结构 $RCH=CH-CH_2-X \approx R_3C-X > R_2CH-X > RCH_2-X > RCH=CH-X$

反应现象差异 {

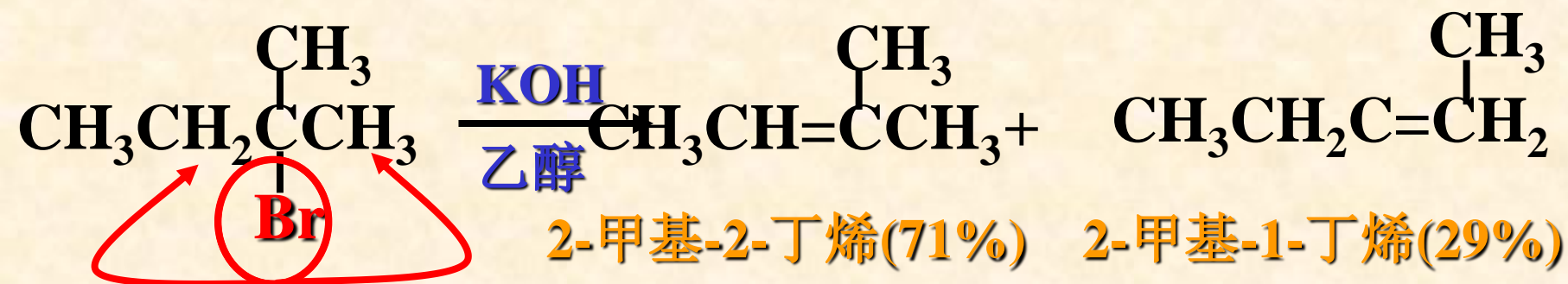
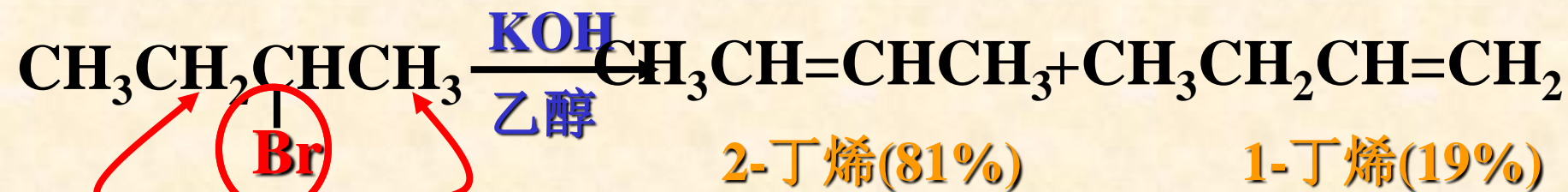
- 室温即反应: $R-I$; $RCH=CH-CH_2-X$; R_3C-X
- 加热可反应: R_2CH-X ; RCH_2-X ($X=Cl, Br$)
- 加热不反应: $RCH=CH-X$; CH_2X_2

2、β-消除反应 **注意比较：** 水解条件——**NaOH/H₂O**



多卤代烃发生消除反应时，在可能的结构中，优先生成共轭烯烃。

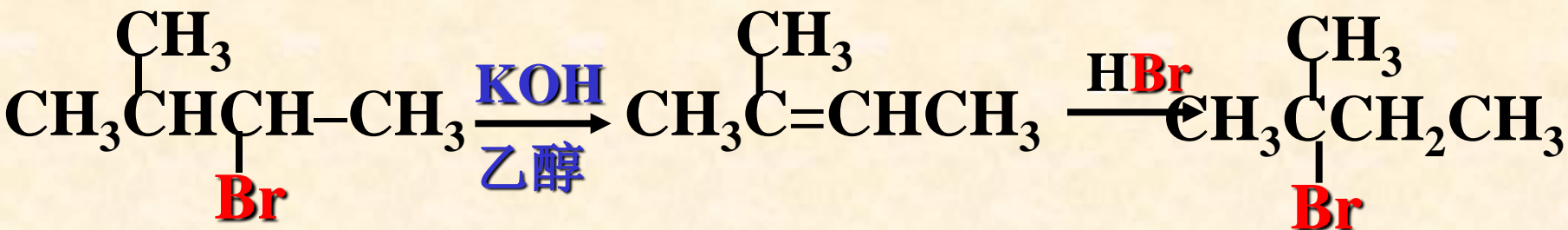
不同烷基结构的卤代烃消除反应活性：叔 > 仲 > 伯



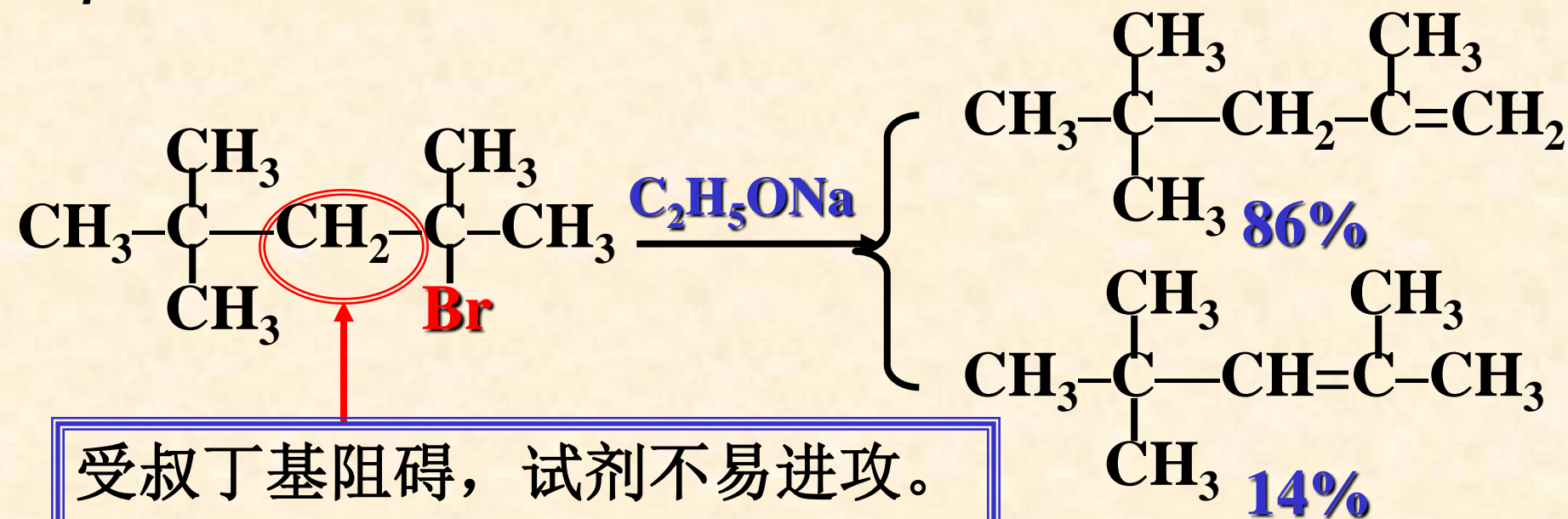
查伊采夫规则：卤代烷脱去HX时，脱去含H最少的β-C上的H。生成双键连烷基最多的烯烃。

马氏规则——越多越加；查氏规则——越少越减。

练习:



当 β -H受到较大基团空间阻碍时，以反查产物为主。



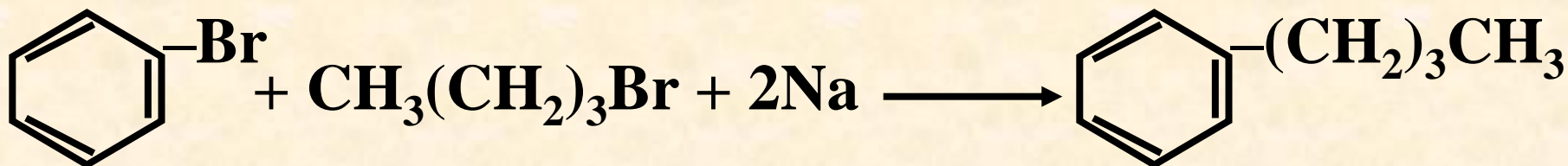
3、与金属反应 **含C—M键叫做有机金属化合物**

(1) 与Na反应

R-Na太活泼，难以单独存在。



使用相同的伯卤烷，合成高级偶数碳烷烃。



(2) 与Mg反应



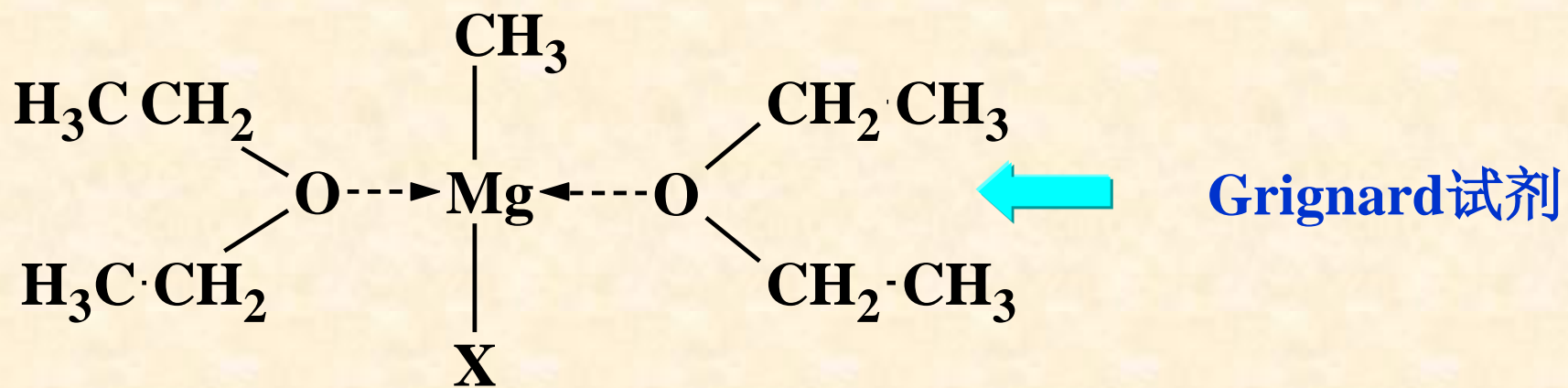
烷基卤化镁

格利雅
试剂

反应活性: $\text{R-I} > \text{R-Br} > \text{R-Cl}$

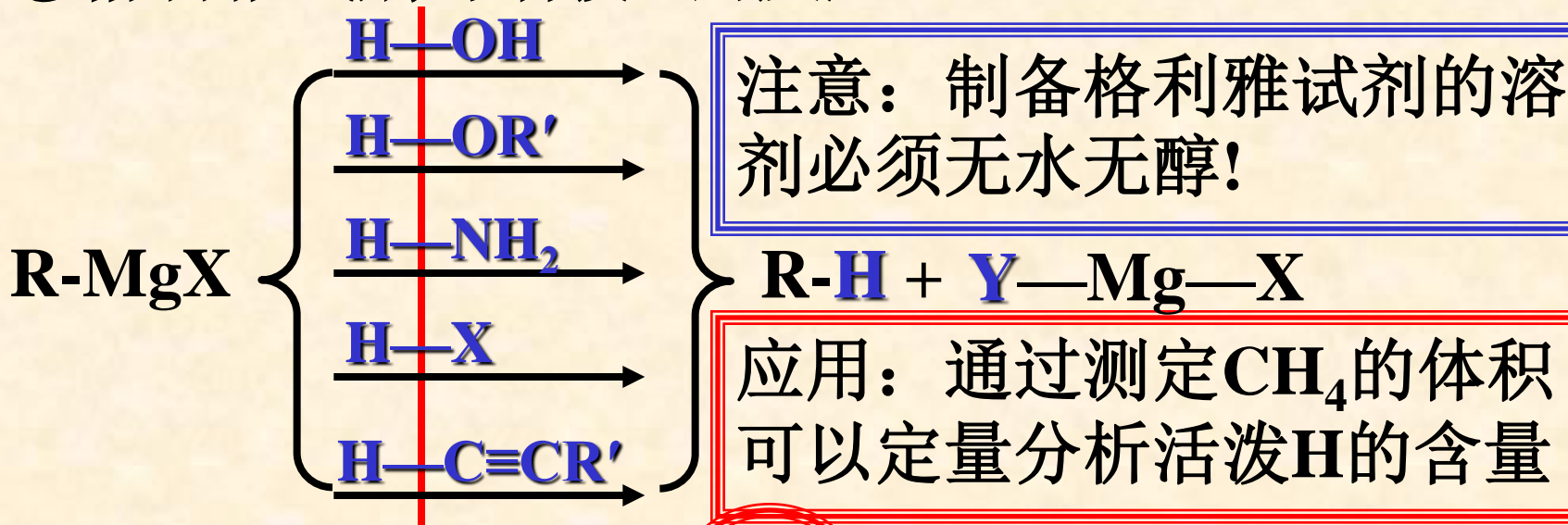
烯丙型 \approx 叔 $>$ 仲 $>$ 伯 $>$ 甲基 $>$ 乙烯型

以四氢呋喃作
溶剂也可反应

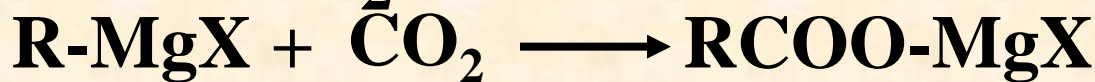
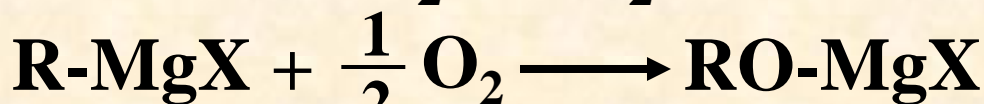


格利雅试剂的特性

① 格利雅试剂与活泼H的反应



② 格利雅试剂与 O_2 、 CO_2 作用



格利雅试剂要避免与空气接触

③ 格利雅试剂与活泼卤代烃作用



4、卤代烃的还原反应

常用的还原反应条件:

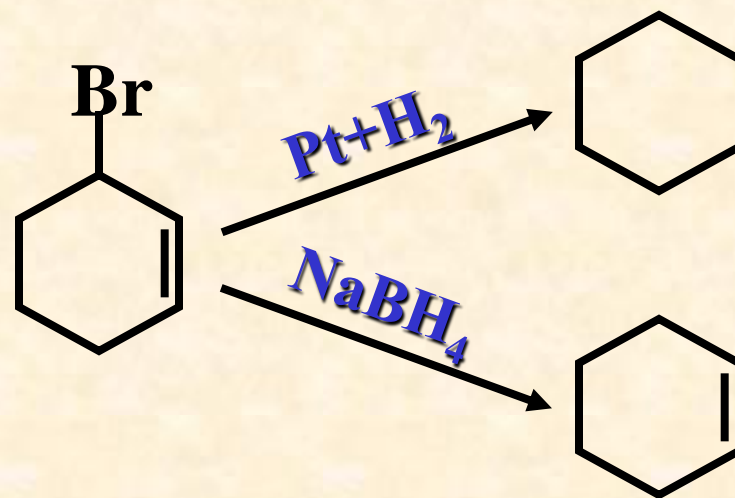
① LiAlH_4 (四氢铝锂);

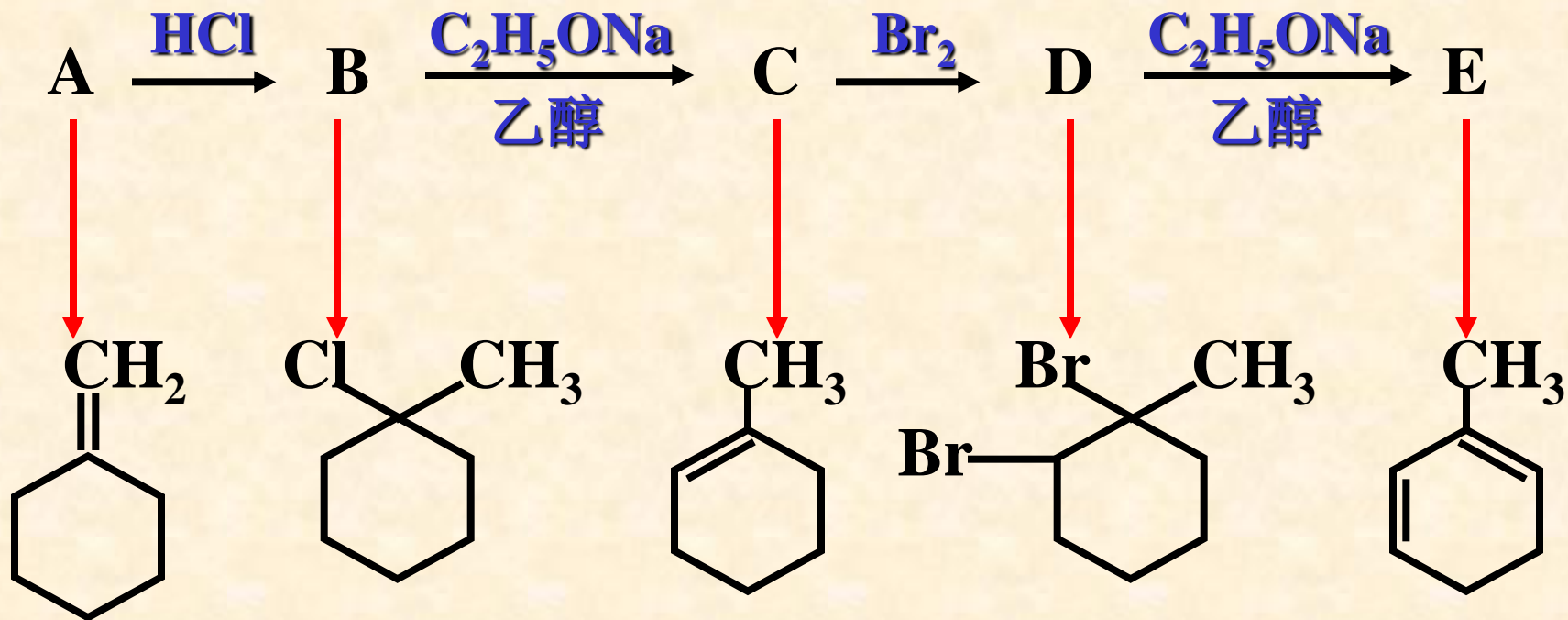
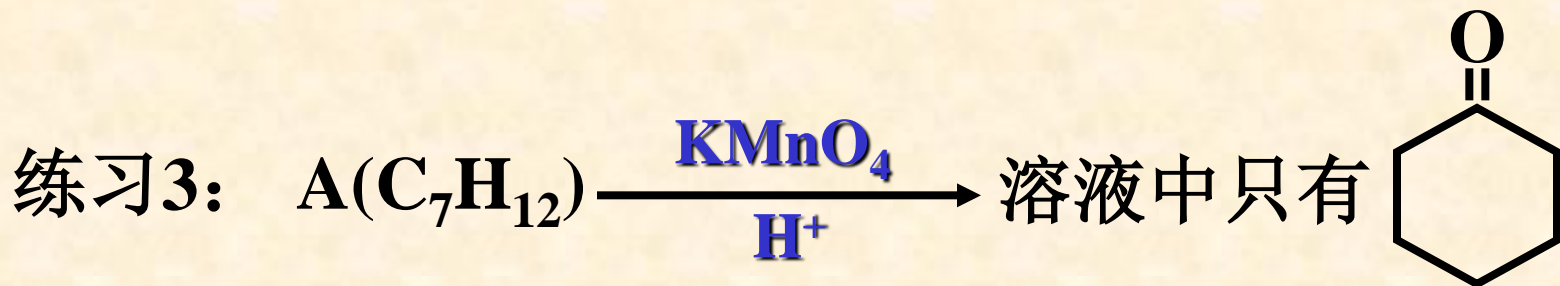
② $\text{Pt} + \text{H}_2$;

③ NaBH_4 (硼氢化钠);

④ $\text{Zn} + \text{HCl}$;

⑤ $\text{Na} + \text{NH}_3$ (液)





亚甲基
环己烷

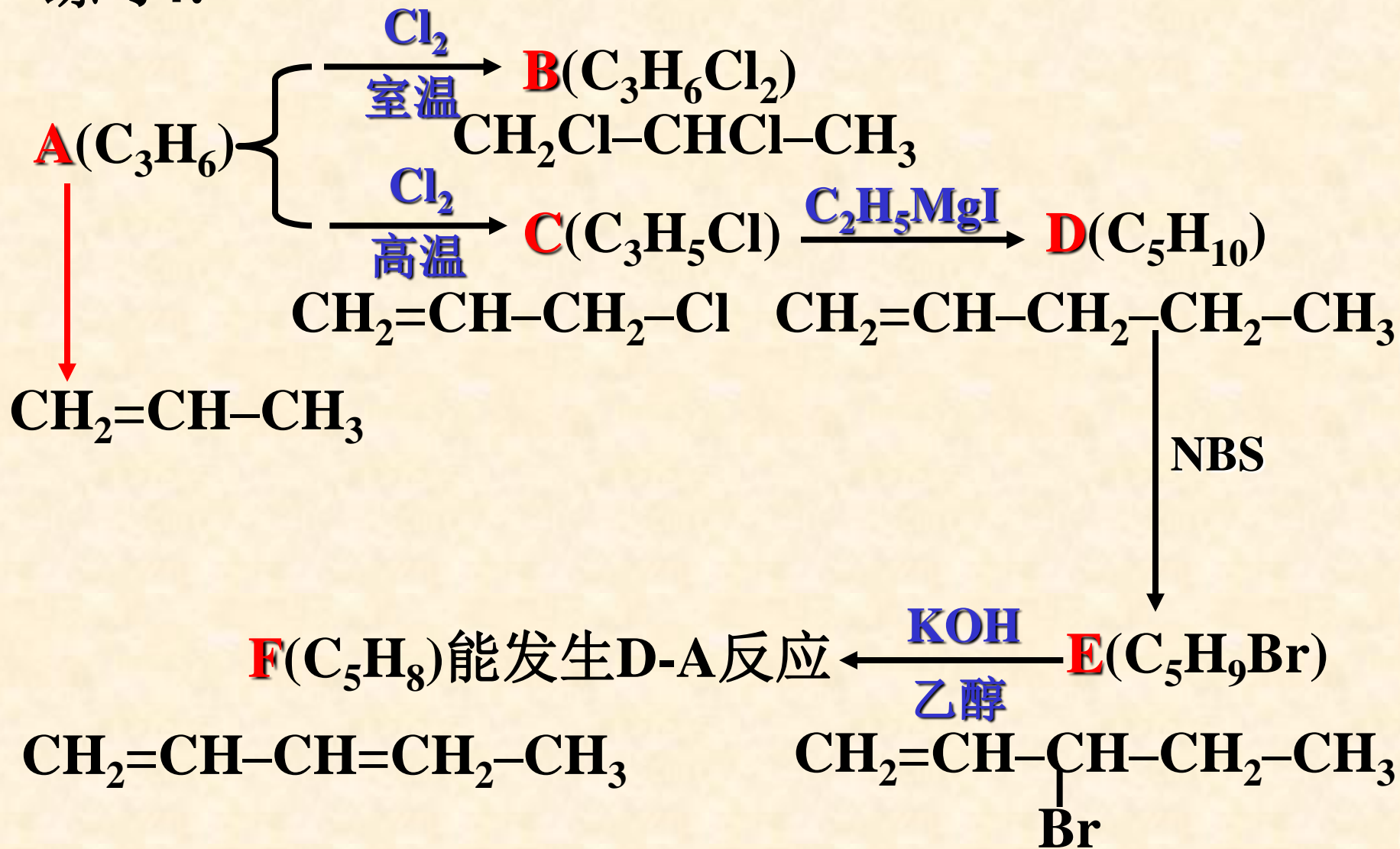
1-甲基-1-
氯环己烷

1-甲基
环己烯

1-甲基-
1,2-二溴
环己烷

2-甲基-1,3-
环己二烯

练习4:



要点复习

1、亲核取代反应

(1)—NH₂、—OR取代，是制备胺、醚的主要反应。

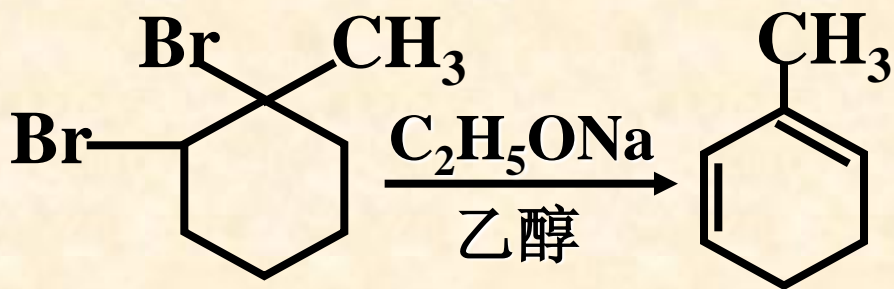
(2)用AgNO₃可鉴别各类不同结构的RX。

苄氯	氯苯	氯代环己烷
室温即可沉淀	×	加热后沉淀

2、β-消除反应(查氏规则、多卤消除规则)

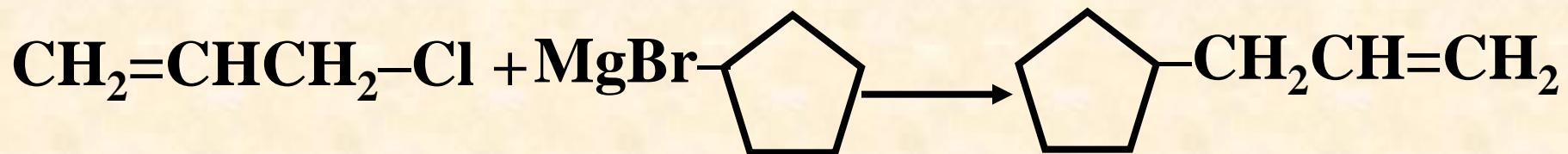
(1)查伊采夫规则——脱去含H最少的β-C上的H。

(2)多卤代烃消除规则——优先生成共轭烯烃。



3、与金属反应

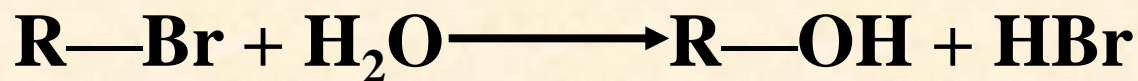
- (1)格利雅试剂容易被含有活泼H的试剂分解。
- (2)格利雅试剂与活泼卤代烃反应，可用于制备炔。



五、亲核取代历程

——存在两种反应历程，

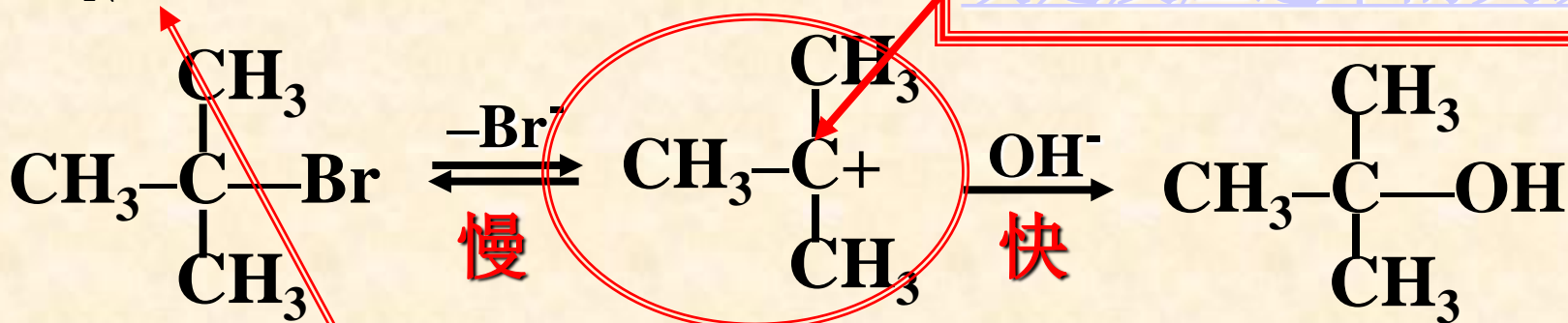
单分子亲核取代(S_N1)和双分子亲核取代(S_N2)



底物	反应速率		结论
	在 H_2O 中?	加入 OH^- ?	
CH_3-Br	0.35	2140	$S_N1(H_2O)$ $S_N2(OH^-)$
CH_3CH_2-Br	0.14	171	
$(CH_3)_2CH-Br$	0.24	4.75	
$(CH_3)_3C-Br$	1010	1010	S_N1

1、S_N1反应历程 (分两步完成)

决定反应速率的关键

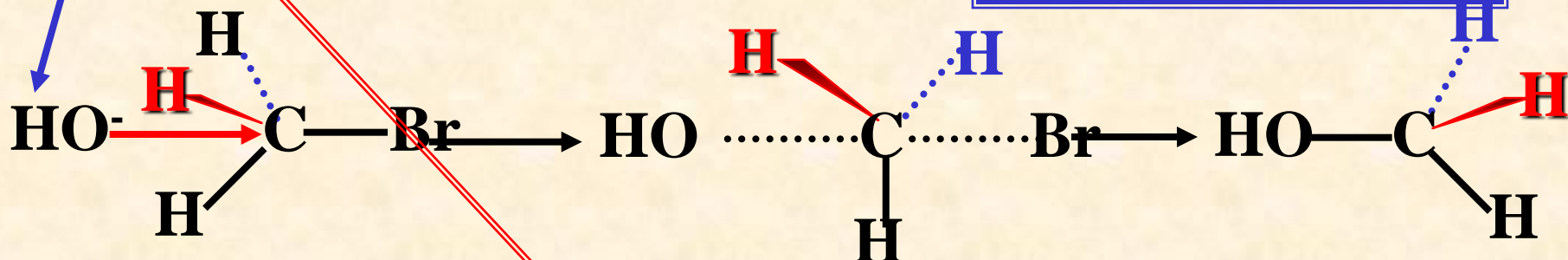


反应速率只和(CH₃)₃C-Br的浓度有关

$v = k \times [RX]$ (一级反应)

2、S_N2反应历程 (一步完成)

产物构型翻转
瓦尔登转化



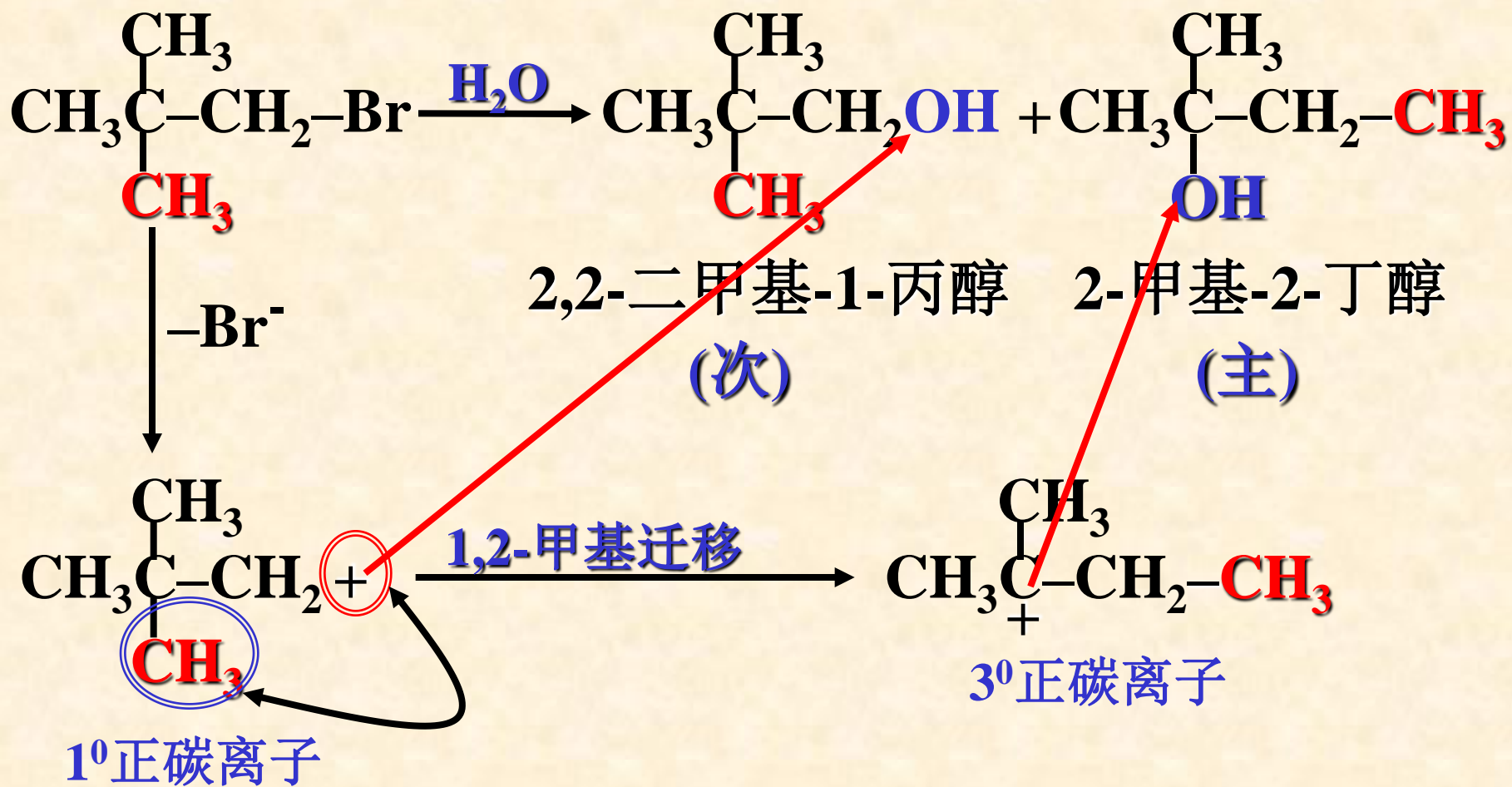
过渡态

反应速率不仅和CH₃-Br的浓度，还和OH⁻的浓度有关

$v = k \times [RX] \times [Nu^-]$ (二级反应)

3、支持S_N1、S_N2历程的证据

(1) S_N1的证据——碳正离子的重排

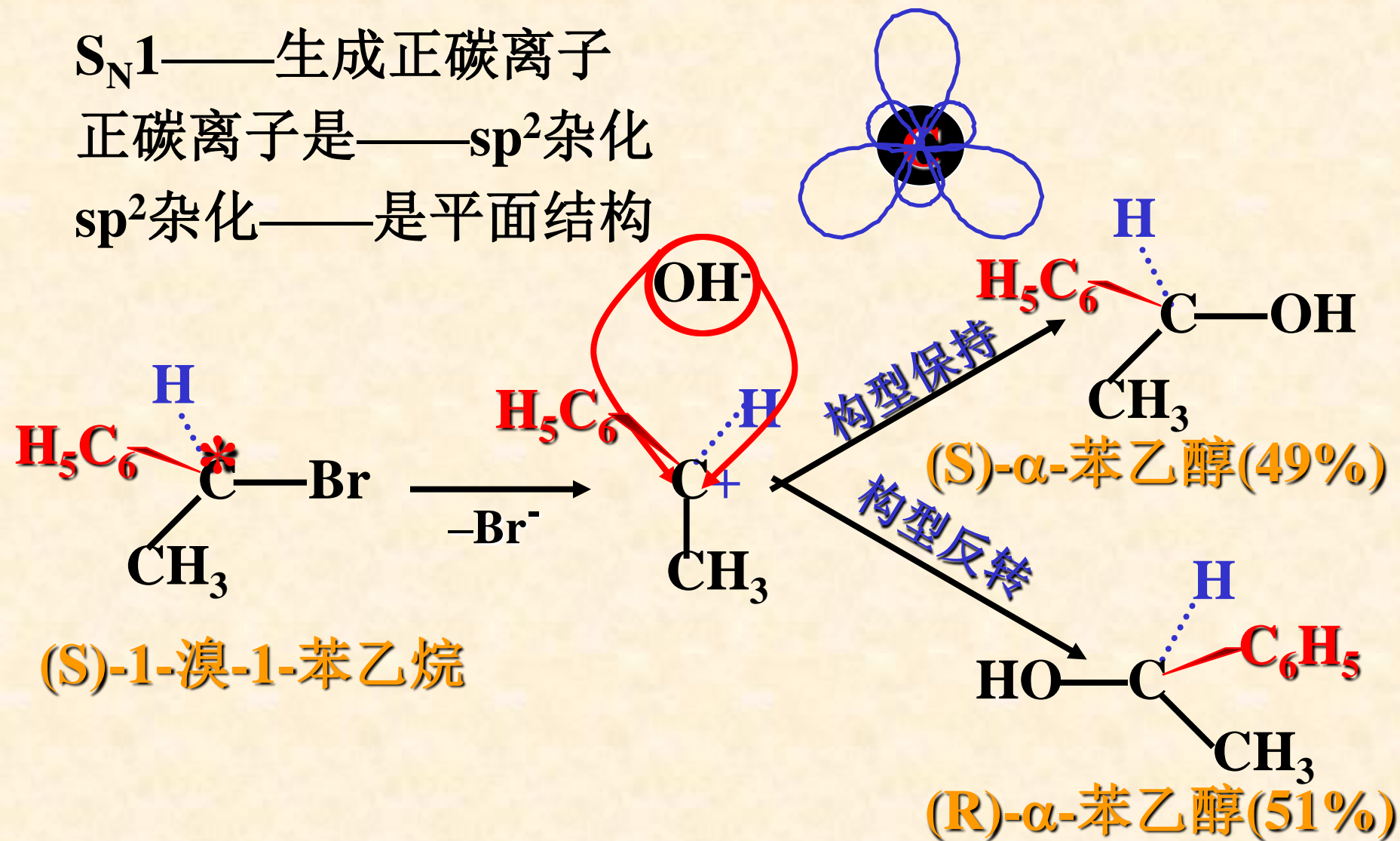


(2) S_N1的证据——光活性物质的取代产物没有旋光性

S_N1——生成正碳离子

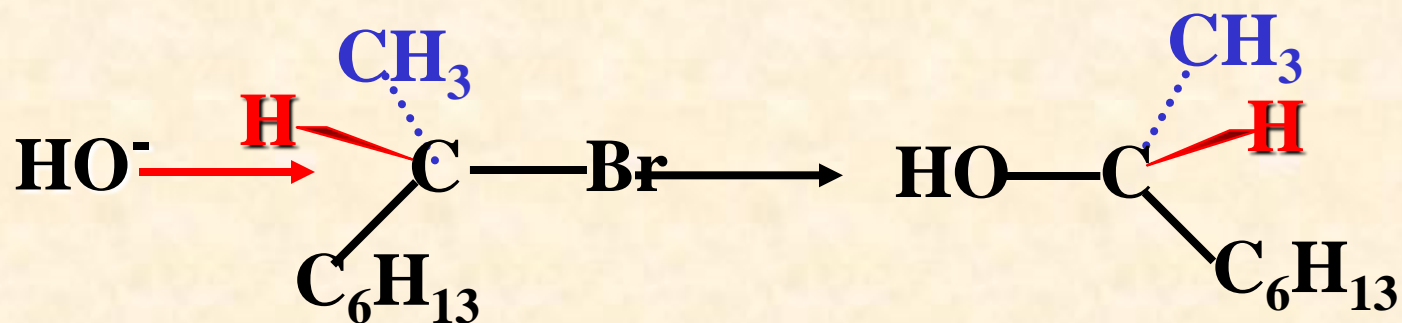
正碳离子是——sp²杂化

sp²杂化——是平面结构



最终产物得到的是外消旋体的混合物

(3) S_N2的证据——得到构型反转的产物



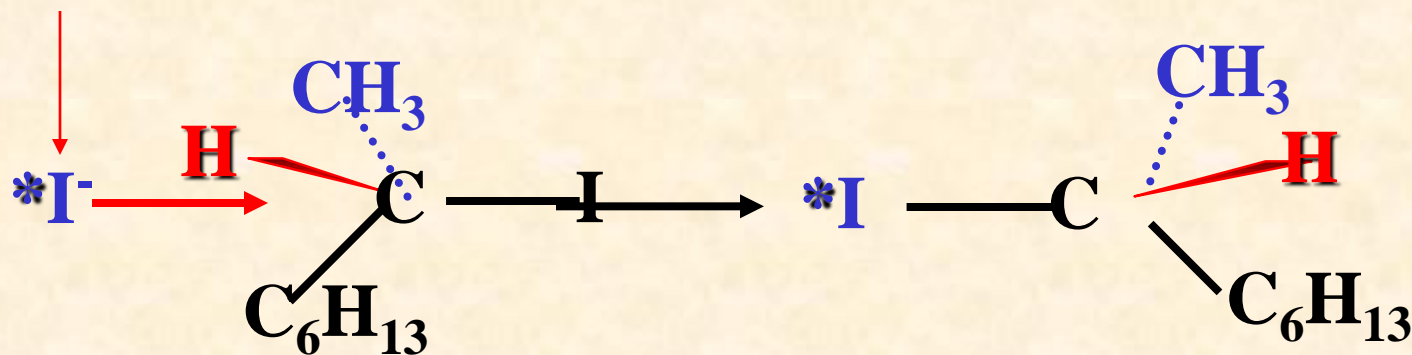
(S)-2-溴辛烷

$[\alpha] = -34.6^\circ$

(R)-2-辛醇

$[\alpha] = +9.9^\circ$

碘同位素



(S)-2-碘辛烷

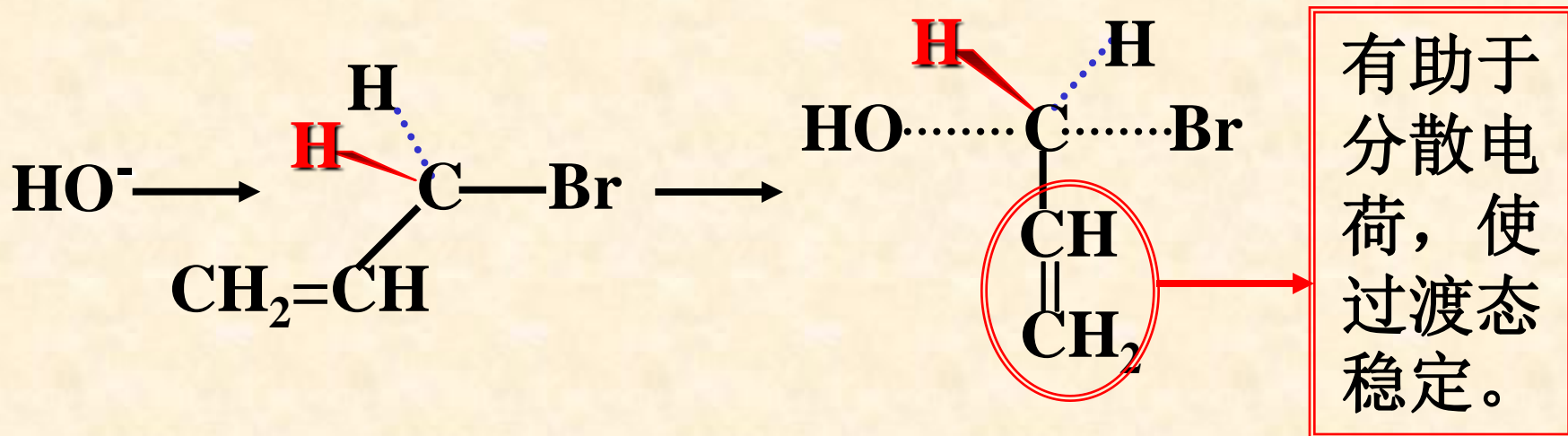
(R)-2-碘辛烷

消旋化速率恰好是取代反应速率的二倍

4、烷基结构对S_N1和S_N2的影响

生成碳正离子稳定，所需活化能低
反应速率快。

按S_N1反应活性：烯丙型 > 叔 > 仲 > 伯 > CH₂X > 乙烯型



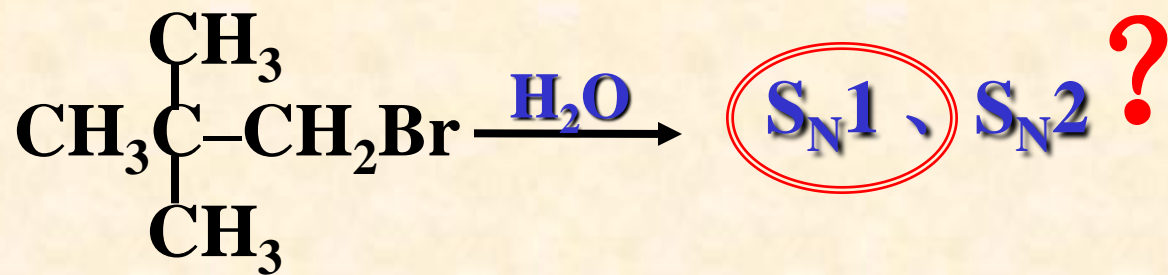
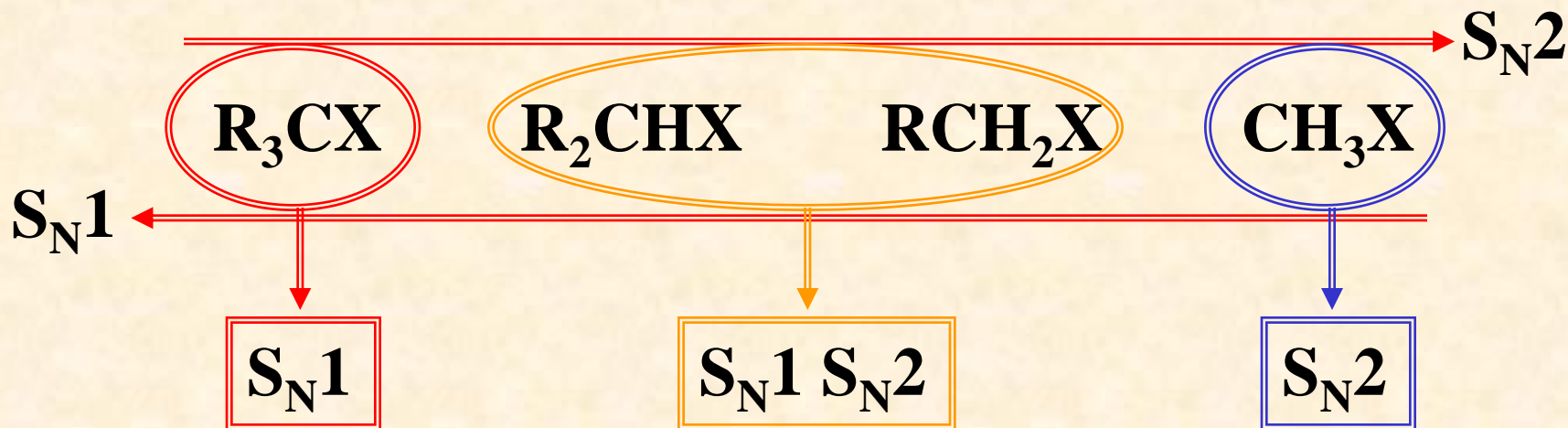
按S_N2反应活性：烯丙型 > CH₃X > 伯 > 仲 > 叔 > 乙烯型

	CH ₃ Br	CH ₃ CH ₂ Br	(CH ₃) ₂ CHBr	(CH ₃) ₃ CBr
S _N 2速率	150	1.0	0.01	0.001

用**空间效应**解释——空间阻碍越大，越不利于S_N2。

主要影响因素是位阻效应或称空间效应。

不同烷基结构的反应趋势

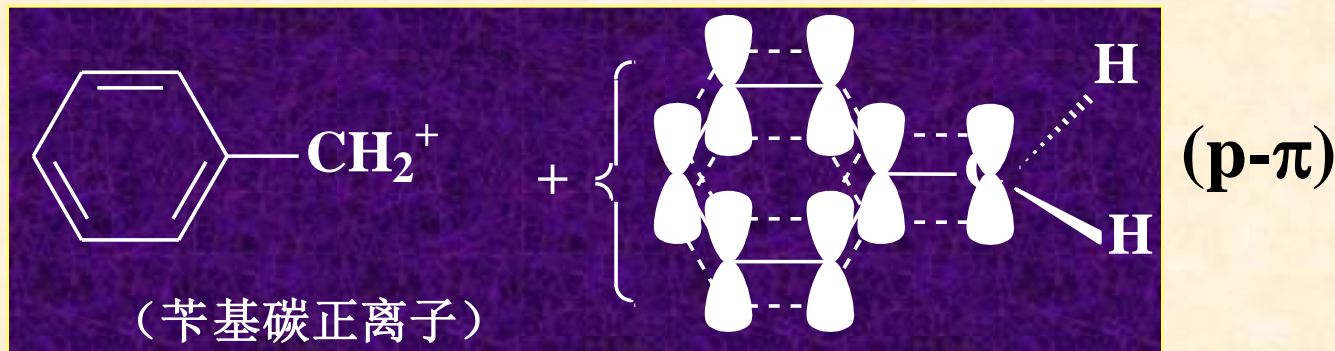


空间阻碍对 S_N2 反应速率的影响

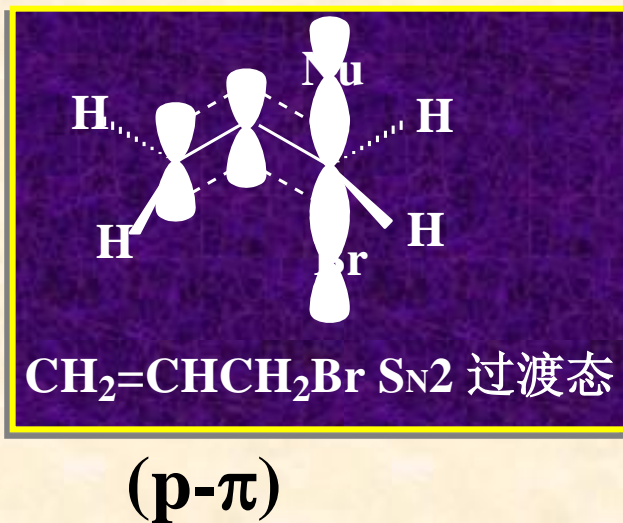
CH_3CH_2Br	$CH_3CH_2CH_2Br$	$(CH_3)_2CHCH_2Br$	$(CH_3)_3CCH_2Br$
1.0	0.28	0.030	0.000042

苯甲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):



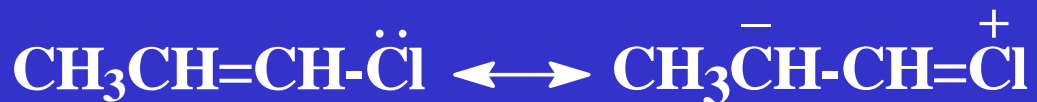
在 S_N2 反应中(过渡态):





Relative rate of S_N2 reaction	
Compound	Relative rate
- CH_2Cl	93
$CH_2=CHCH_2Cl$	33
CH_3CH_2Cl	1

(iii) 乙烯型卤化物与芳香型卤化物是否容易发生亲核取代反应, 为什么?

(p- π 共轭使C-X键具有部分双键的性质)



不同卤代烃的活性

$\text{RX} + \text{AgONO}_2 \xrightarrow[\text{S}_{\text{N}}1]{\text{乙醇}} \text{RONO}_2 + \text{AgX}$	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$  CH_2X 3°RX	室温(立即)↓
2°RX	室温 (2min)↓
1°RX	加热↓
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ 	加热无↓



5、其他因素对S_N1和S_N2的影响

凡是有利于生成C⁺，使C⁺稳定的因素，都有利于S_N1。



反应活性：叔 > 仲 > 伯 > CH₃X (都按S_N1反应)

Ag⁺能够促使C⁺的生成

极性溶剂，通过溶剂化作用使C⁺稳定



反应活性：CH₃X > 伯 > 仲 > 叔 (都按S_N2反应)

极性溶剂，有利于S_N1；非极性溶剂，有利于S_N2。

2) 离去基团

C-X键弱，X⁻容易离去，C-X键强，X⁻不易离去。

离解能 (C-X)KJ/mol	CH ₃ F	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I
	1071	950	915	887

RX的反应活性: RI > RBr > RCl > RF

离去基团	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
相对速率	10 ⁻²	1	50	150

基团碱性强，离去倾向小；基团碱性弱，离去倾向大。

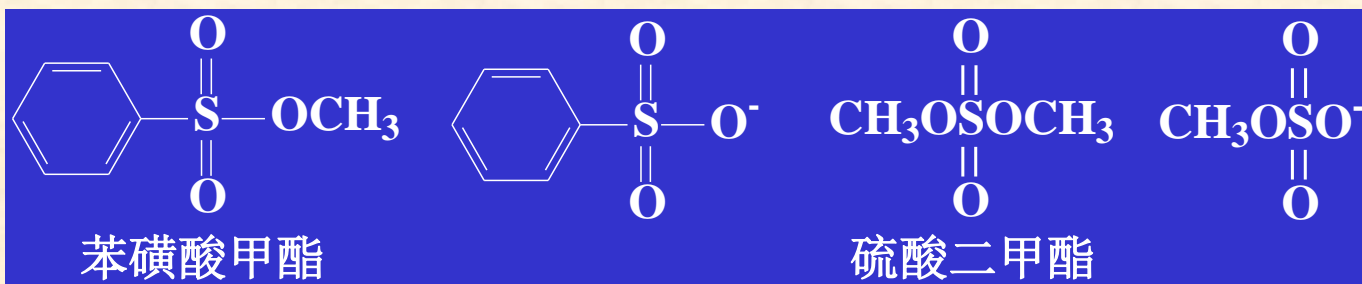
如：RO⁻ OH⁻ NH₂⁻ 是不好的离去基团。

离去基团的碱性强弱可由其共轭酸的pka大小判断。

一些离去基团共轭酸的pK_a

	HI	HBr	HCl	HF	H ₂ SO ₄	H ₂ O
pK _a	-5.2	-4.7	-2.2	3.18	-5	15.7

- 一些酯的酸根是好的离去基团。



试比较下列基团作为离去基团时的反应活性



a



b



c

3) 亲核试剂

对S_N1反应影响不大。在S_N2反应中：

试剂的亲核性与试剂的浓度、试剂的给电子能力、试剂的可极化性有关。

a. 在亲核原子相同的一组亲核试剂中，碱性越强，亲核性越强。（亲核性顺序与碱性一致）



b. 在同一周期中的各种原子，从左到右亲核性降低。（亲核性顺序与碱性一致）



c. 在同族元素中，周期高的原子亲核性大。（可极化性所致）

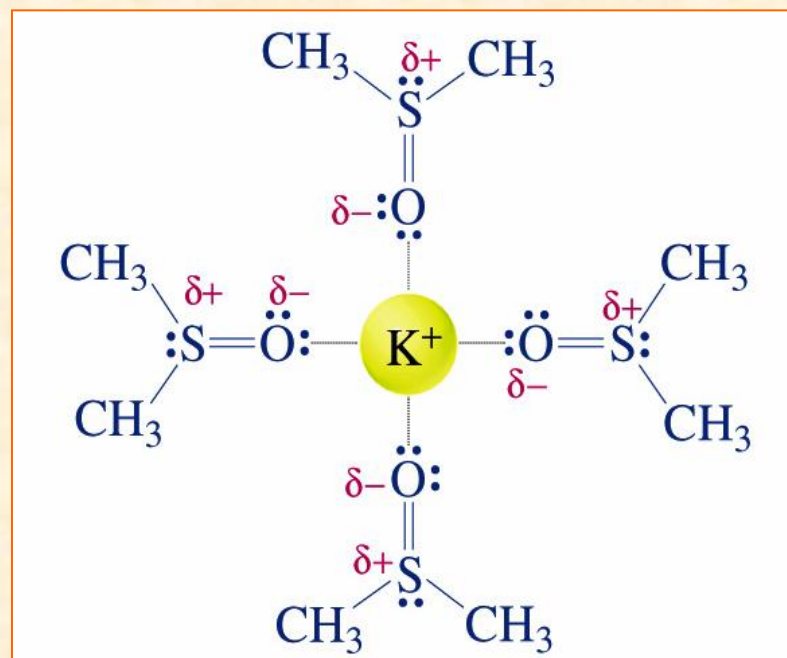
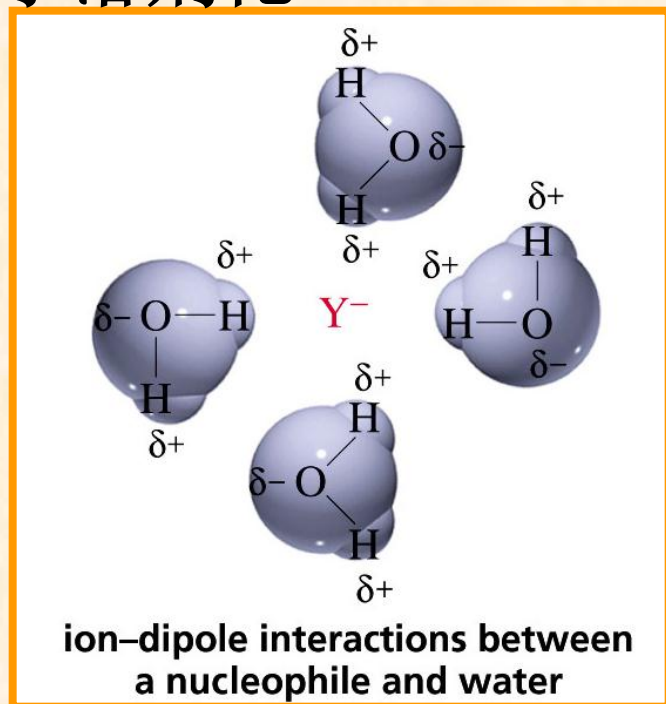


d. 负离子的亲核性大于它的共轭酸



4) 溶剂 (质子溶剂、非质子溶剂)

质子溶剂使负离子溶剂化; 非质子极性溶剂使正离子溶剂化



E、 S_N1 与 S_N2 历程的比较：

比较项目：	S_N1	S_N2
反应速度：	只与底物的浓度有关	与底物和亲核试剂的浓度都有关
反应步数：	分两步完成，生成中间产物 ---- 碳正离子	一步完成，有过渡态（过程中的活化状态）生成。
产物的立体化学：	外消旋体	构型翻转
溶剂的影响：	极性溶剂中反应易进行	非极性溶剂中反应易进行
烃基结构的影响：	$\frac{(\text{CH}_3)_3\text{C}- \quad (\text{CH}_3)_2\text{CH}- \quad \text{CH}_3\text{CH}_2- \quad \text{CH}_3}{\text{SN1 速度从大} \rightarrow \text{小}, \text{SN2 速度从小} \rightarrow \text{大}} \rightarrow$	
离去基团的影响：	$\text{R} \quad \xrightarrow{-\text{Cl} \quad \text{R-Br} \quad \text{R-I}} \rightarrow$ <p style="text-align: center;">反应速度增大</p>	



卤代烃的制备

- 1、 烃的卤代
- 2、 不饱和烃与HX或 X_2 加成
- 3、 从醇制备(在醇的性质中讲述)
- 4、 卤素的置换

