

Chapter06 卤代烃

6.1 卤代烃

6.1.1 卤代烃的分类

6.1.2 卤代烃的命名 ✨

普通命名法

系统命名法

6.1.3 卤代烃的结构

极性碳-卤键

6.2 卤代烃

6.2.1 物理性质

6.2.2 取代反应

☆ 考点

被羟基取代

被氰基取代

被烷氧基取代

被氨基取代

☆ 被硝酰氧基取代

以上反应的通式：

☆ ✨ 亲核取代反应

☆ 单分子亲核取代(S_N1)

☆ 双分子亲核取代(S_N2)

☆ 鉴别

6.2.3 消除反应

单分子消除 $E1$

双分子消除 $E2$

取代和消除反应的异同

影响消除反应的因素

6.2.4 其它反应

6.3 卤代不饱和烃

卤代的重要性

不饱和卤代烃分类

☆ 期中必考

6.3.1 ☆ 卤代烃和硝酸银的反应

6.3.2 卤素对烯烃反应性的影响

6.4 代表性卤代烃

溴甲烷

氯仿

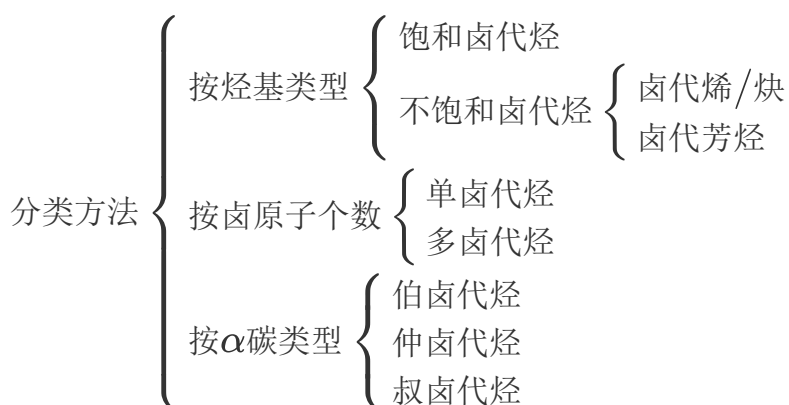
氯苯

1-碘丁烷

Chapter06卤代烃

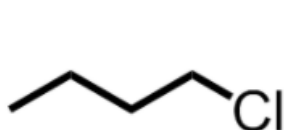
6.1 卤代烃

6.1.1 卤代烃的分类



6.1.2 卤代烃的命名

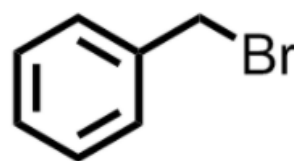
普通命名法



正丁基氯



叔丁基氯



苄基溴



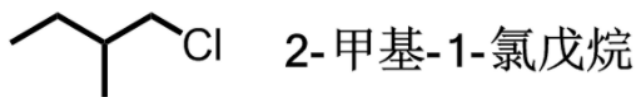
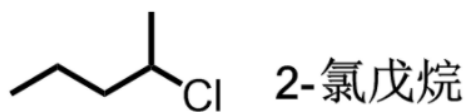
氯仿



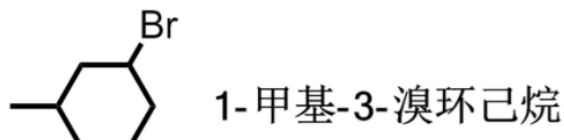
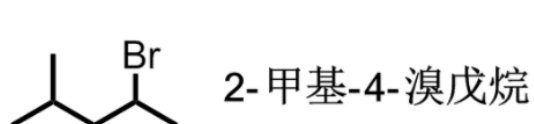
碘仿

系统命名法

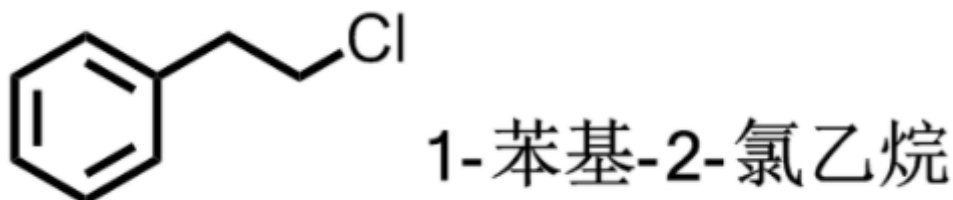
- 卤素和支链作为取代基



- 较小基团有较小的编号



- 芳环和卤原子可能作为取代基

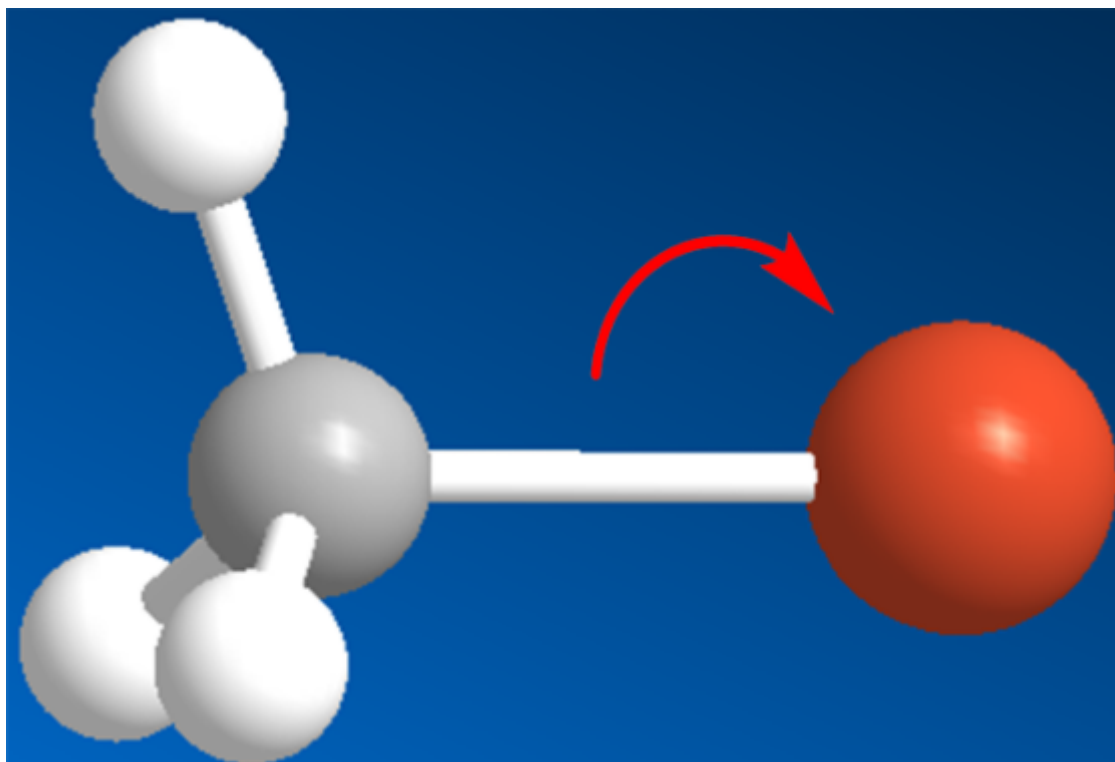


6.1.3 卤代烃的结构

极性碳-卤键

电子云偏向卤原子,使得碳原子带部分正电荷; 碳卤键极性较大,卤原子可能离去

- 卤原子电负性大,吸走电子



6.2 卤代烃

6.2.1 物理性质

- 性状：无色透明，气、液、固
- 气味：部分微甜，部分刺激性
- 毒性：皮肤、呼吸道摄入，较大毒性
- 溶解性：难溶于水，易溶与有机溶剂
- 密度：大于对应的烷烃
- 沸点：高于对应的烷烃
- 电导性：绝缘体

区别水层和油层的方法:滴入一滴水观察水与哪一层融合

6.2.2 取代反应

卤代烷烃的化学的性质：卤原子是活化中心

反应活性： $R-I > R-Br > R-Cl \gg R-F$

主要的反应性：取代；消除；和金属反应

☆考点

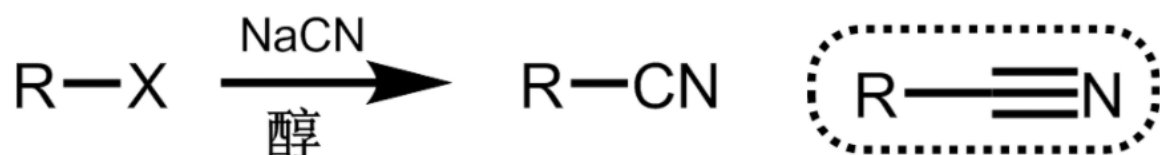
☆ 一定条件下，卤代烃中的卤素可以被其他官能团取代，生成醇、腈、醚、酯、胺等

被羟基取代

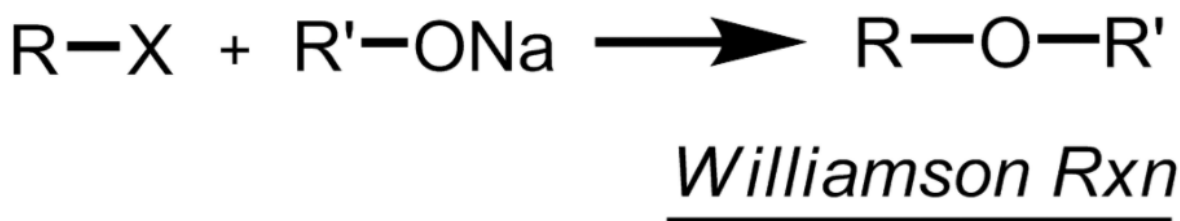


被氰基取代

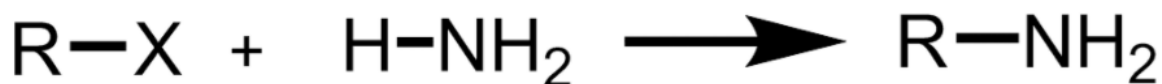
常用于增长碳链



被烷氧基取代

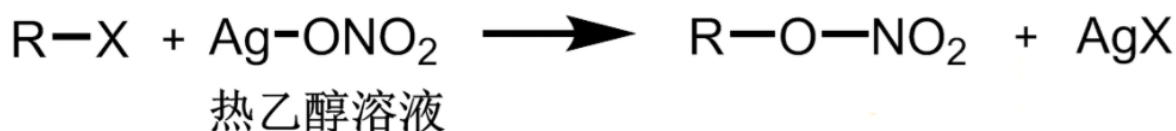


被氨基取代

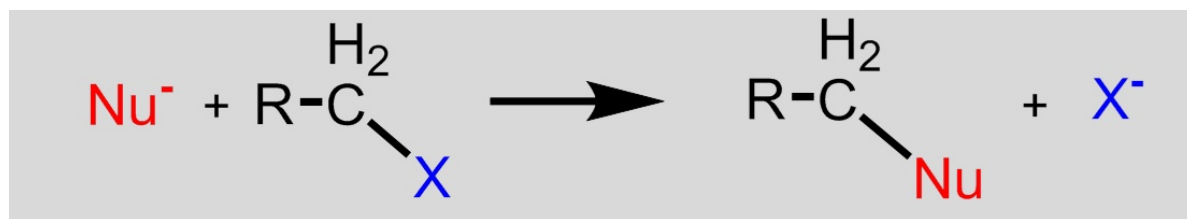


☆被硝酰氧基取代

☆ 鉴别卤代烃的常用方法之一



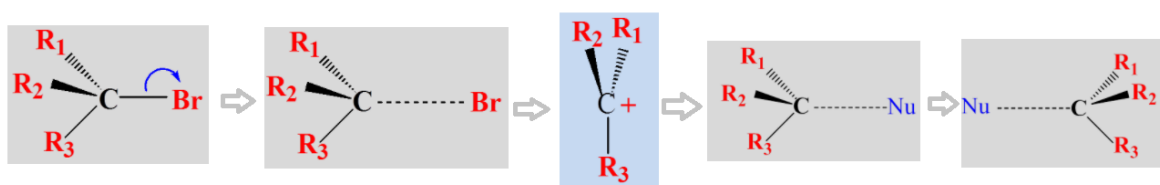
以上反应的通式：



☆ 亲核取代反应

亲核取代 $\begin{cases} \text{单分子}(S_N1)\text{反应} \\ \text{双分子}(S_N2) \end{cases}$

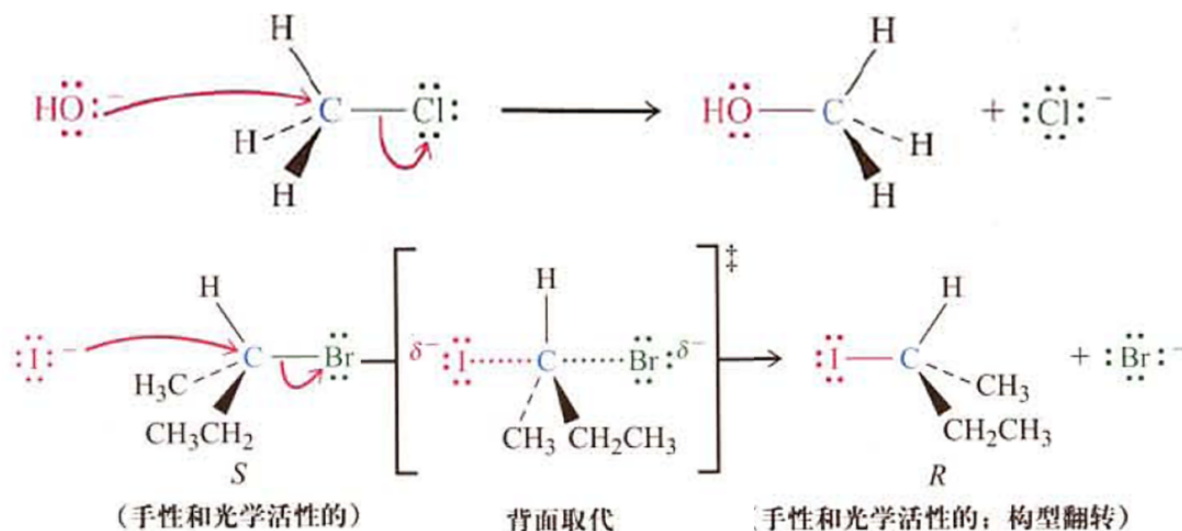
☆ 单分子亲核取代(S_N1)



先生成碳正离子，再与亲核试剂反应

从两面进攻正电中心，得到两种结构的取代物，互为外消旋体
经过 S_N1 反应得到的产物没有旋光性☆

☆ 双分子亲核取代(S_N2)



亲核试剂先进攻碳正离子（**两个分子**先发生有效碰撞），再发生分解，脱去卤素离子

经过 S_N2 反应得到的产物没有旋光性（亲核试剂只从一个方向进攻碳正离子）☆

☆鉴别

反应速率: 叔卤代烷 > 仲卤代烷 >> 伯卤代烷

(☆鉴别, 与硝酰氧基银(乙醇 aq)反应, 常温下迅速生成白色沉淀的是叔卤代烷, 后生成白色沉淀的是仲卤代烷, 需要加热才生成白色沉淀的是伯卤代烷)

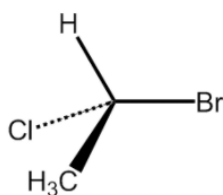
原因: 要形成稳定的碳正离子

叔卤代烷, 烯丙基卤与硝酸银反应都极快, 无法肉眼区别, 可以用酸性高锰酸钾或溴水, 溴的四氯化碳溶液区别

注意: 瓦尔登反转仅仅只是有三个取代基相对于中心碳发生反转; 整个分子的绝对构型可能反转, 也可能维持不变

练习:

1. 下面结构中Br被OH取代后, 发生了瓦尔登反转。请写出反应物和产物的构型 (R/S)。



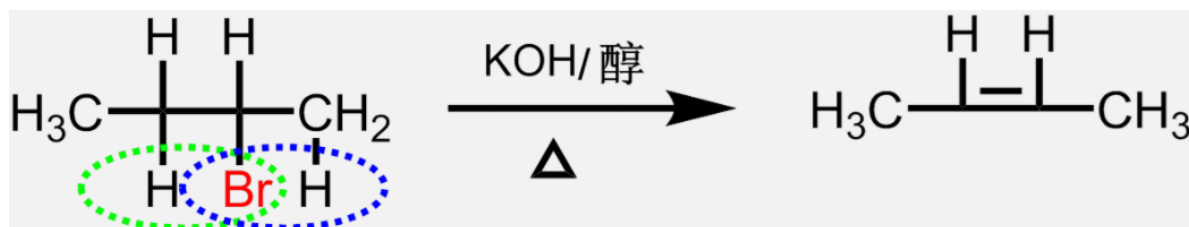
2. 已知2-溴丁烷在碱溶液中可以发生 S_N2 反应, 溴被羟基取代生成2-丁醇。小石将S构型的2-溴丁烷和碱溶液发生反应, 那么他可能会得到什么构型的2-丁醇?

绝对构型法(R/S)

6.2.3 消除反应

如果存在两种 β 氢, 则生成的主要烯烃遵循扎伊采夫规则

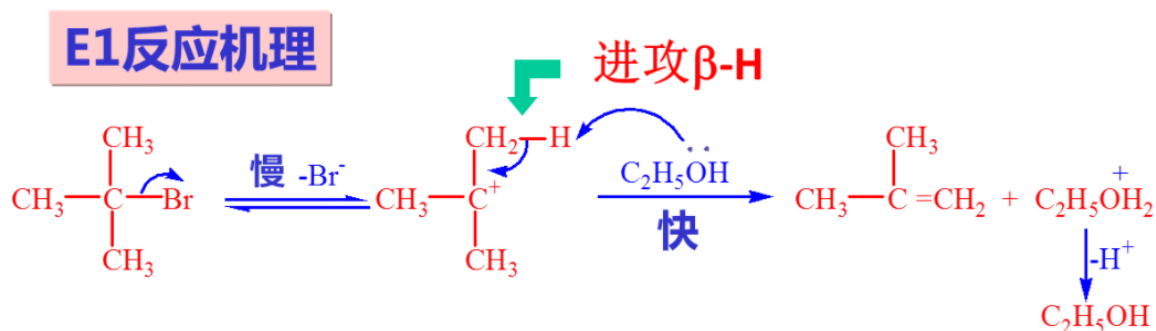
☆扎伊采夫规则: 消除反应的主要产物是双键碳原子上连有较多烷基的烯烃



但是，如果能形成共轭，则优先形成共轭

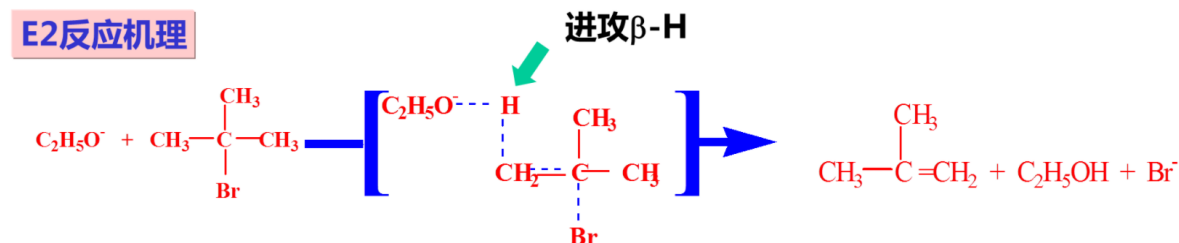
单分子消除 $E1$

经历碳正离子,类似于 S_N1 反应,只是碳正离子被进攻的部位是 β 氢,而不是碳原子



双分子消除 $E2$

不经历碳正离子,直接进攻 β 氢



取代和消除反应的异同

取代:进攻 α -碳原子

消除:进攻 β -氢原子

影响消除反应的因素

1. 结构因素

被进攻的,位阻越大,不利取代,利于消除

2. 温度

升温利于消除(消除的活化能越大)

3. 溶剂极性

极性强,利于亲核取代

极性弱,利于消除

4. 进攻的试剂碱性

碱性增强, S_N 和 E 均加速,但 E 加速更显著

5. 碱的浓度

不影响单分子反应

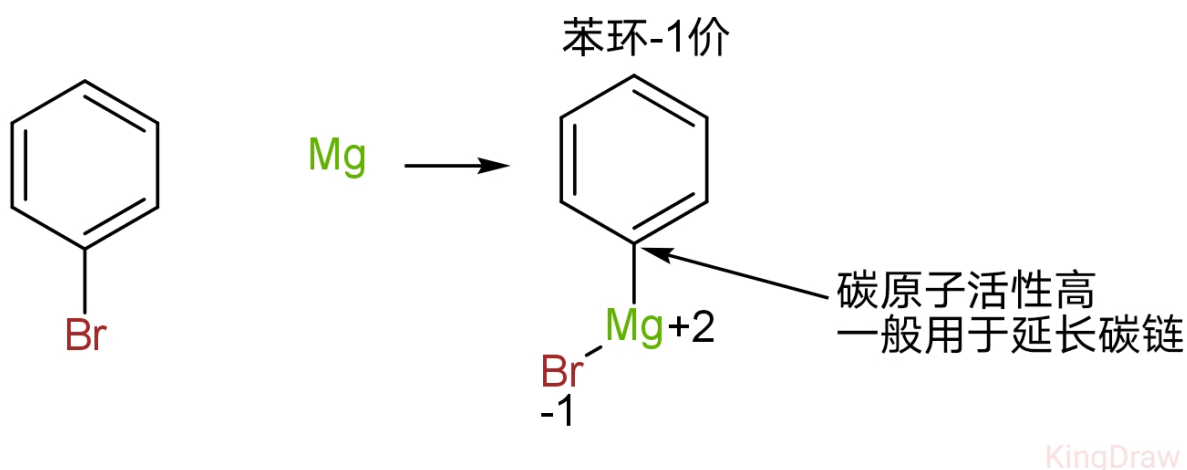
加速双分子反应

☆ 升温/弱极性溶剂/强浓碱利于（大位阻的）卤代烷的消除

6.2.4 其它反应

和金属镁在无水的条件下反应,得到格利雅试剂

☆ 下图要考（格氏试剂结构）



- 格氏试剂或有机锂试剂可以和三级卤代烃、烯丙基卤或苄基卤化物发生偶联反应。这是有机合成中增长碳链的一类有效方法。
- 卤代烃在金属 Na 作用下的偶联反应可得到对称烷烃，也称武兹($Wurtz$)反应。
- 卤代芳基化合物可以和零价钡($b\ddot{a}$)反应，得到加成产物。这是许多偶联反应的起始步。

6.3 卤代不饱和烃


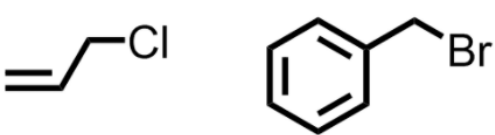

卤代的重要性

- 从饱和惰性的烷烃到活化官能团
- $C-H$ 键到 $C-X$ 键的转化

芳烃的传统活化方式:卤代

从卤代得到系列化合物:醇/酚/醛/酸/酯/烯/炔/金属有机物等

不饱和卤代烃分类

1. 乙烯型 (含苯型等) 
2. 烯丙基型 (含苄型) 
3. 隔离型 

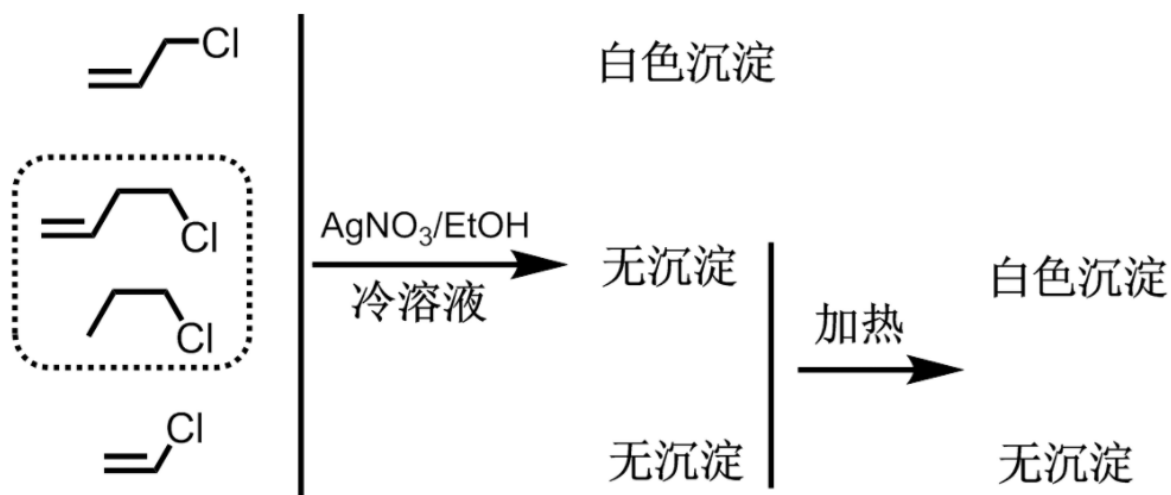
☆ 期中必考

第一类活性不高 ($p-\pi$ 共轭, 结构稳定), 与硝酸银在室温下不反应, 加热也不反应 (卤代烃鉴别)

第二类活性高, 易反应; 常温下即与硝酸银反应

第三类在加热条件下与硝酸银反应

6.3.1 ☆ 卤代烃和硝酸银的反应

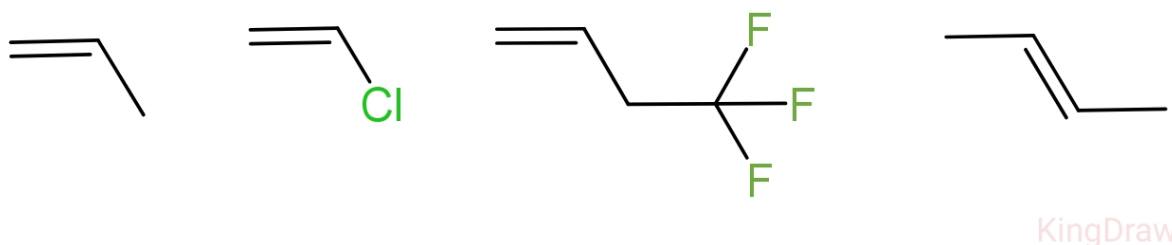


注:

1. 烯丙基型更容易反应:生成的烯丙基碳正离子结构稳定
2. 乙烯型更难反应:乙烯基卤自身很稳定 $p - \pi$ 共轭结构. 如果反应,会破坏共轭
3. 隔离型与卤代烷烃类似

6.3.2 卤素对烯烃反应性的影响

- 对于乙烯型,由于卤原子直接和双键相连,双键上的电子云密度大幅下降,因此其亲电加成反应显著变慢
- 对于烯丙基型,由于同样的原因,其亲电加成比烯烃有所变慢
- 隔离性大致相同



第四种结构最容易发生亲电加成

第三种结构最不容易发生亲电加成

6.4 代表性卤代烃

溴甲烷

- 沸点 3.6°C ; 蒸汽密度是空气的3倍多
- 广泛应用于熏蒸剂
- 杀虫原理:优秀的甲基化能力

氯仿

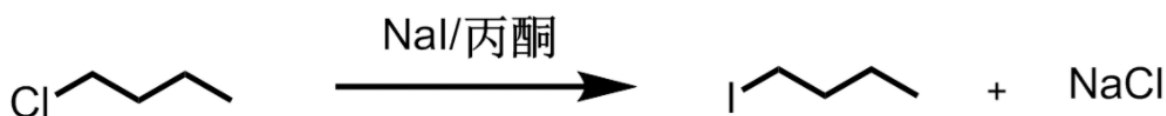
- 沸点 61°C ; 易挥发; 重要溶剂
- 使用棕色玻璃瓶包装, 避免与碱/铝接触
- 试剂用氯仿通常加入0.5%的乙醇作为稳定剂,乙醇可以和光气反应得到碳酸酯

氯苯

- 沸点132℃
- 可用作溶剂 工业上是苯酚的前体
- 苦味酸的前体
- 对二氯苯是一类樟脑丸

1-碘丁烷

- 碘代物更活泼,反应性好
- 从1-氯丁烷或1-溴丁烷制备1-碘丁烷

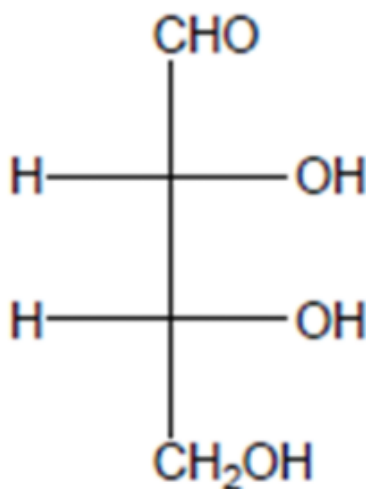


单卤代烃

- 在有机合成中还被广泛应用于锂试剂/格氏试剂的生产
- 从氯乙烷/氯丁烷/氯苯合成格氏试剂

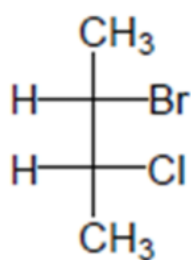
习题小结

1. 命名下列化合物。

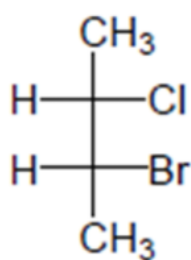


(2R, 3R) -2, 3, 4-三羟基丁醛

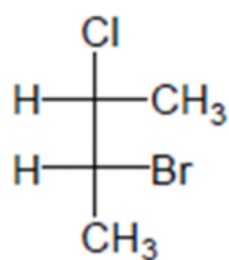
2. 判断下列化合物之间的关系



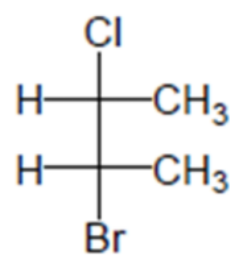
(A)



(B)



(C)



(D)

其中, (A) 与 (B) 是_____ ,

(A) 与 (C) 是_____ ,

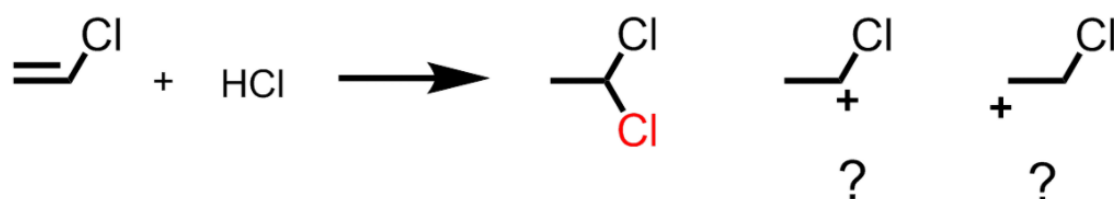
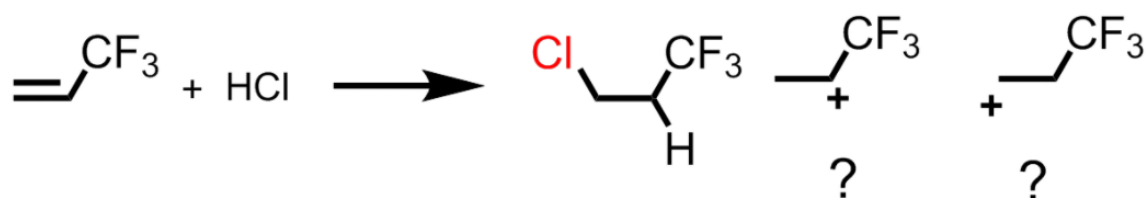
(A) 与 (D) 是_____ 。

A与B是对映体

A与C是非对映体

A与D是相同物

3. 完成反应



4. 完成反应

