

第九章 卤代烃

- 卤代烷烃
- 卤代烯烃
- 卤代芳烃



一. 分类和命名

1. 分类: a. 按所连烃基不同分类

饱和卤代烃: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$

不饱和卤代烃:

$\text{RHC}=\text{CH}-\text{X}$

乙烯式

$\text{RHC}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$

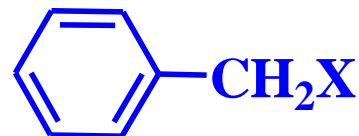
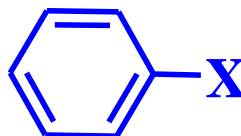
烯丙式

$\text{RHC}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$

独立式

活性差别很大

卤代芳烃:



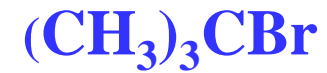
b. 按卤素所连碳原子分类:



伯卤代烷



仲卤代烷



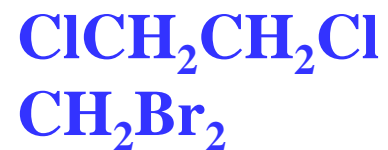
叔卤代烷

c. 按卤素数目分类

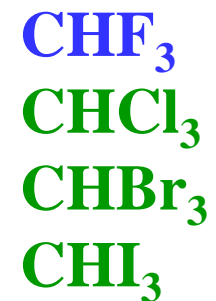
一卤代烃



二卤代烃



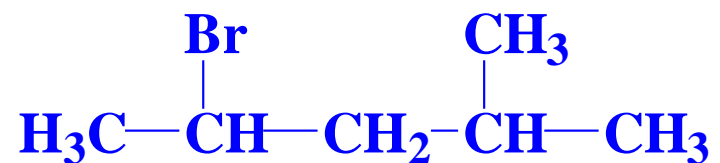
三卤代烃



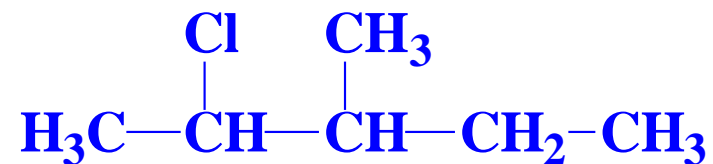
2. 命名:

系统命名法: 作为 烷烃的卤代衍生物命名

例:



4-溴-2-甲基戊烷



2-氯-3-甲基戊烷

习惯命名: 根据卤素原子所连烃基命名



异丙基氯



仲丁基氯



叔丁基氯

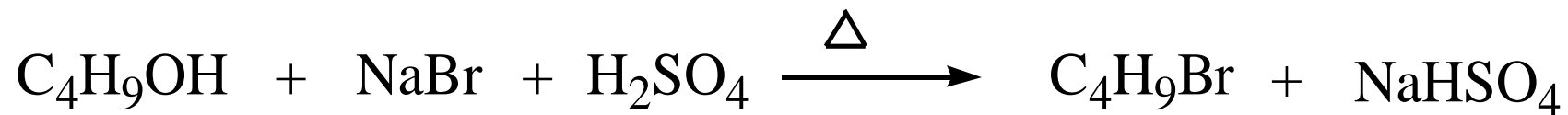
二. 卤代烷

1. 卤代烷的制法

A. 烷烃卤代 (略)

B. 不饱和烃的加成 (略)

C. 从醇制备

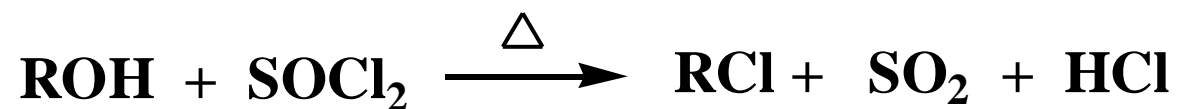


醇与氯化磷作用



常用于制溴烷和碘烷， PBr_3 ， PI_3 可用卤素与赤磷代替。

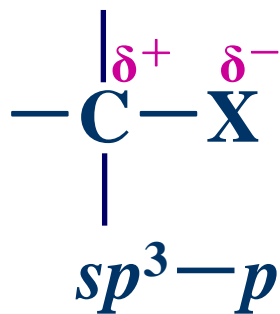
醇与 SOCl_2 作用



D. 卤素置换



2. 卤代烷的化学性质



C—X键能比C—H键能小

C-I 217.6 kJ/mol

C-Br 284.5 kJ/mol

C-Cl 338.9 kJ/mol

极性共价键

偶极矩

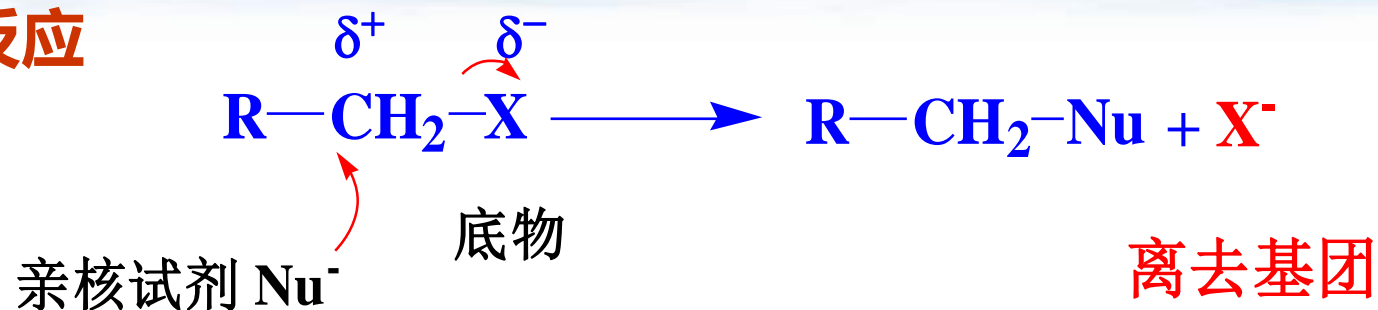
CH₃CH₂Cl 2.05D

CH₃CH₂Br 2.03D

CH₃CH₂I 1.91D

随着卤素电负性的增加,
C-X键的极性增大.

(1) 取代反应



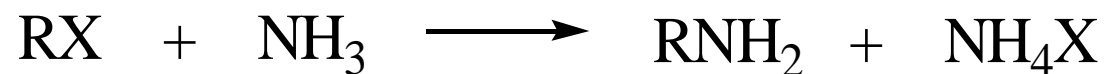
反应是由带负电荷（或孤对电子）的试剂进攻带正电荷的C原子引起的——亲核取代（S_N）

A. 水解成醇

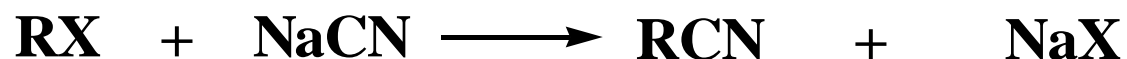


- NaOH可加快反应的进行，使反应完全。
- 此反应可用来制醇，但一般是以醇制卤代烷。

B. 与氨作用生成胺



C. 与氰化钠生成腈



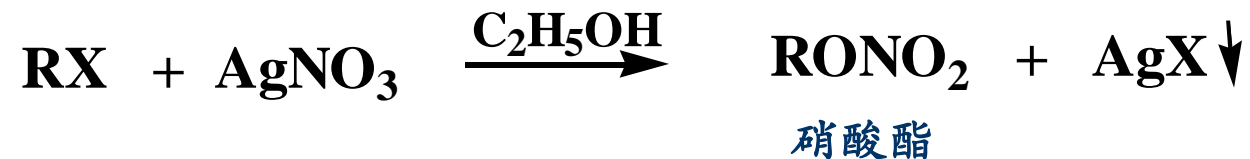
- 反应后分子中增加一个碳原子，碳链得到增长
- CN^- 可进一步转化为 $-\text{COOH}$ ， $-\text{CONH}_2$

D. 与醇钠作用



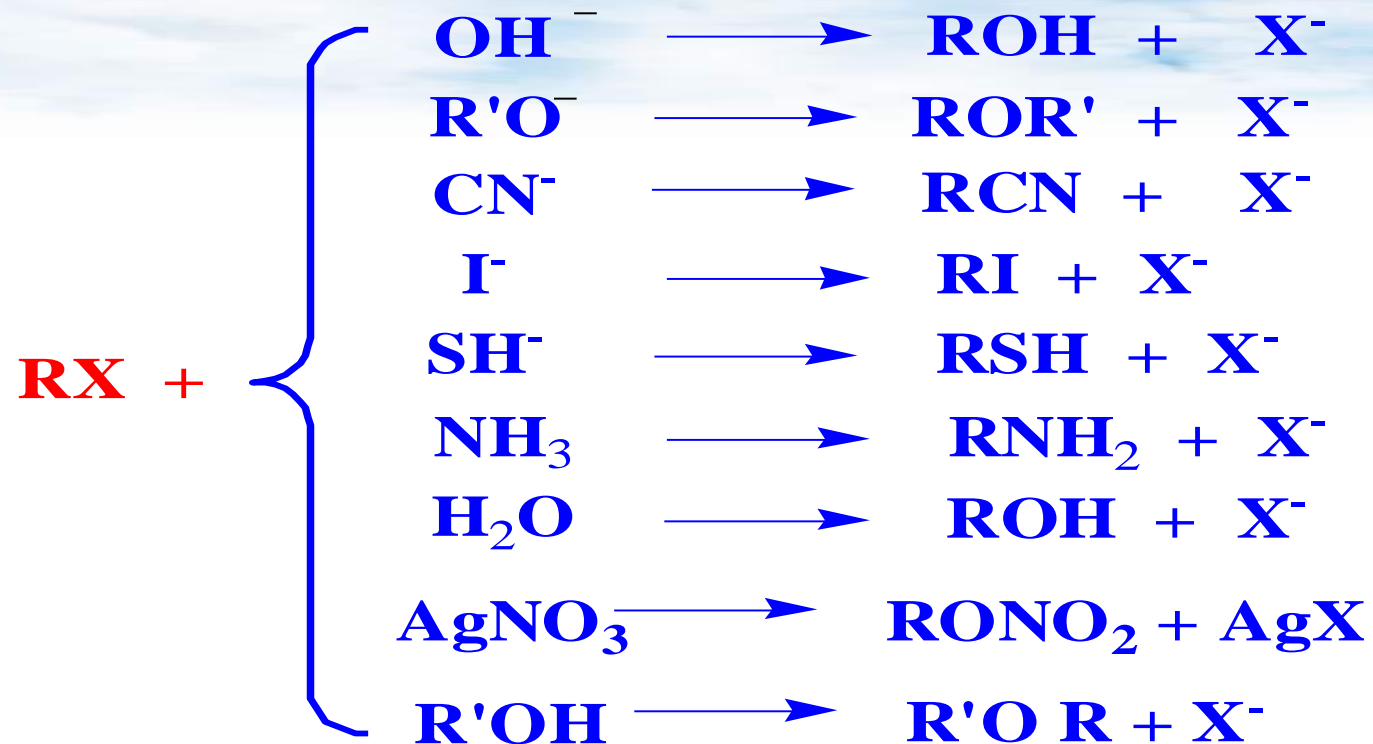
一般用伯卤烷，如用叔卤烷与醇钠反应，往往主要得到烯烃（消除反应）。

E. 与硝酸银的反应



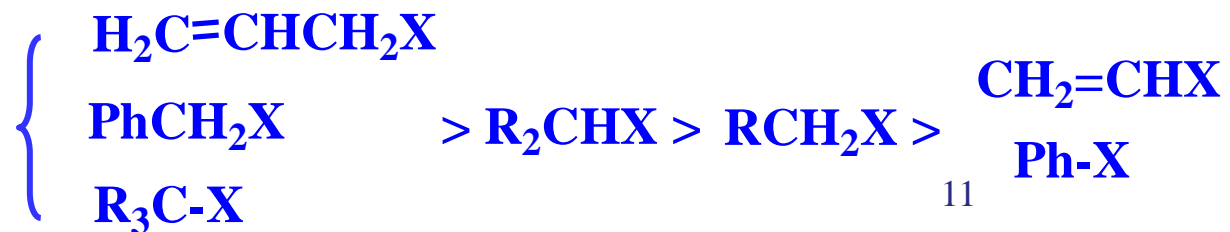
可用于卤烷的分析鉴定

小结:

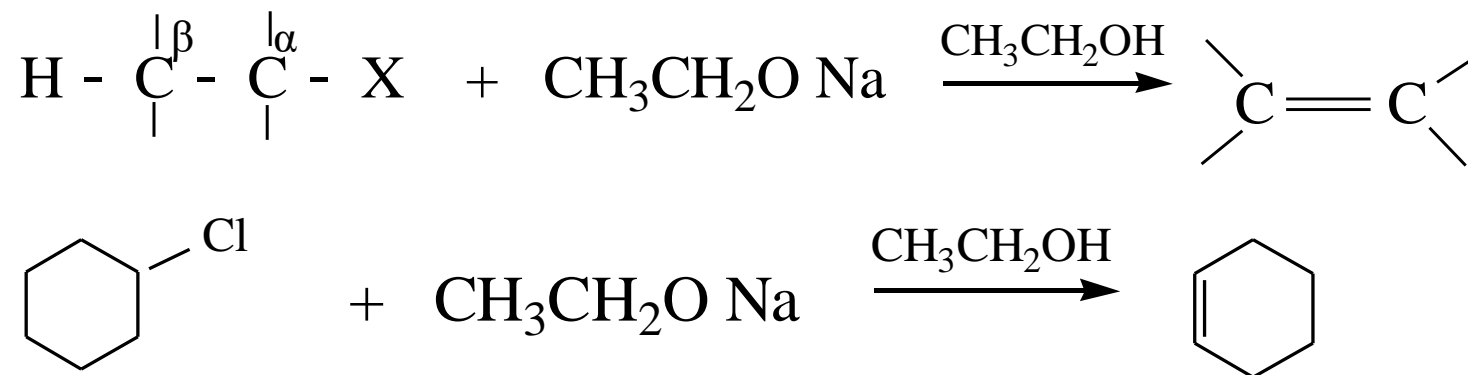


卤代烃的亲核取代生成多类重要产物，用途最广的有机反应之一。

反应活性: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI} > \text{RF}$



(2) 消除反应

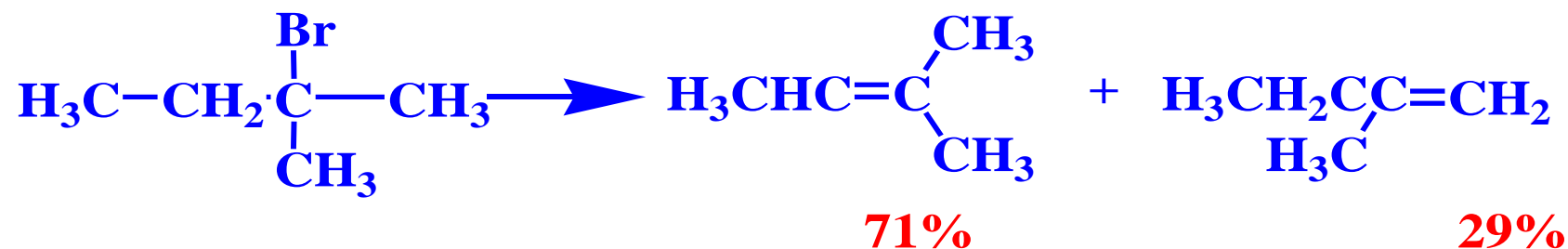
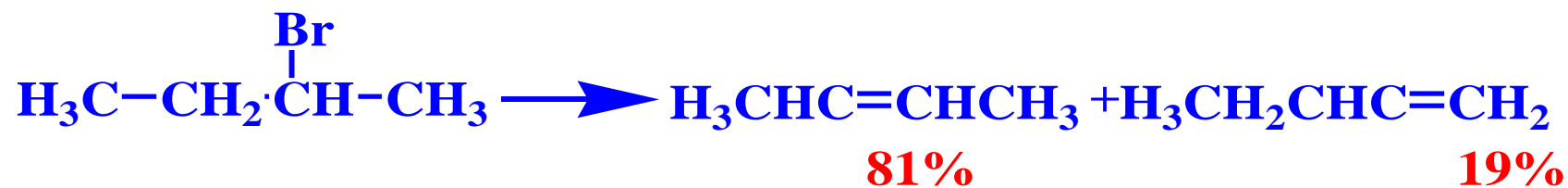


从分子中脱去一个简单分子生成不饱和键的反应称为**消除反应**，用**E**表示。

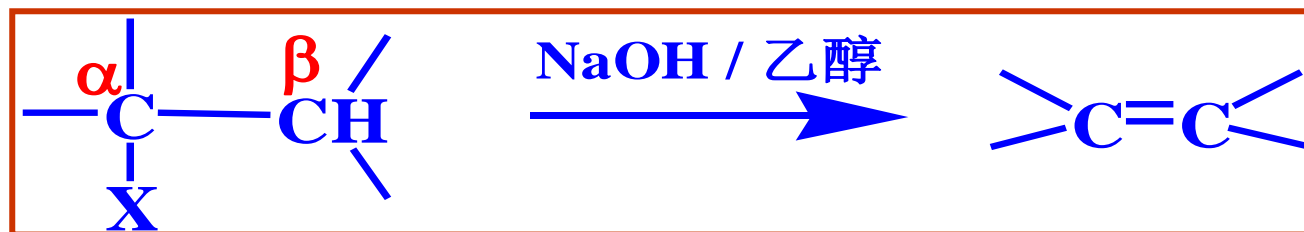
该反应在有机合成上常作为在分子中引入**碳碳双键**和**碳碳三键**的方法。

常用的强碱有**甲醇钠的甲醇溶液**，**乙醇钠的乙醇溶液**，**氢氧化钾的乙醇溶液**等。

不同的卤代烃消去反应的速度不同，叔卤代烷最容易，仲卤代烷次之，伯卤代烷最难。



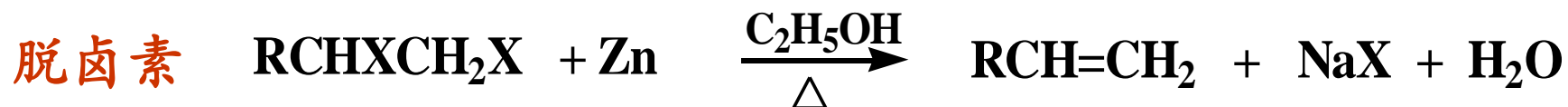
β- 消除:



扎依采夫规则 (Zaitsev)

β- 消除反应中主要产物为双键上烷基取代最多的烯烃。

(脱去的是含氢较少的β-碳原子上的氢)



(3) 与金属作用

A. 有机镁化合物

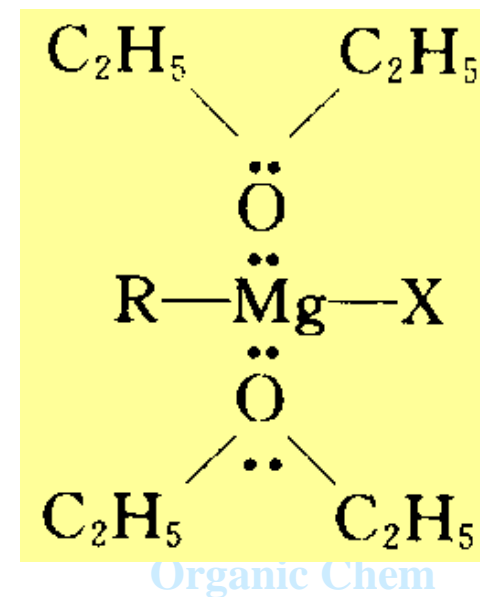
Grignard试剂：卤代烃和金属镁在绝对乙醚中制备的有机镁化合物（ RMgX ）。



实际为混合物：

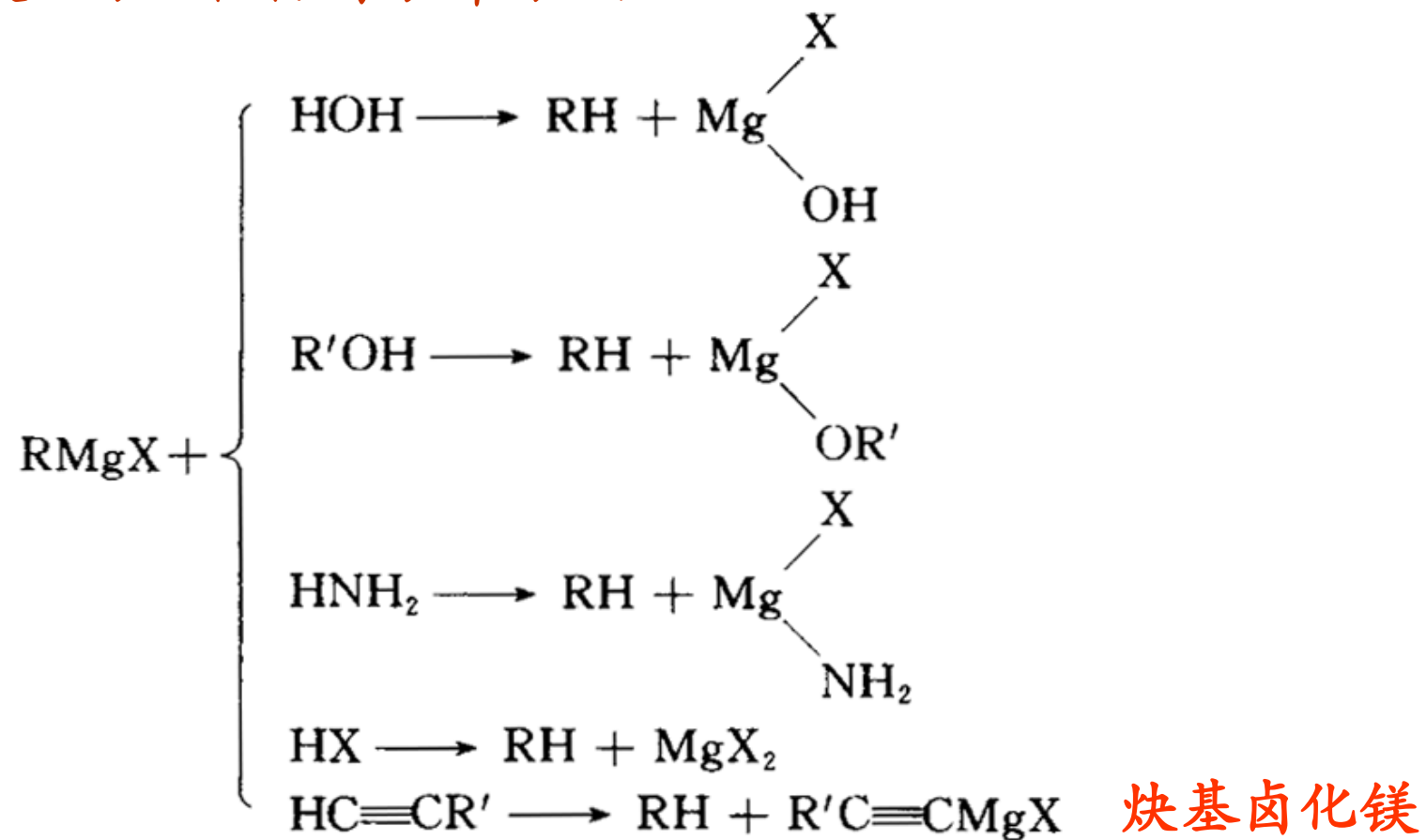


• 乙醚的氧原子与镁原子之间形成配位键。



格利雅试剂非常活泼：

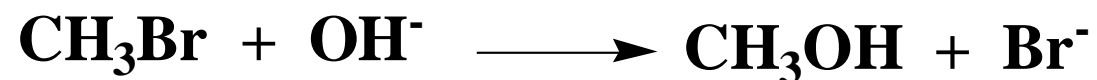
遇有活泼H的化合物则分解为烷烃：



3. 亲核取代反应的机理

(1) 双分子反应机理 S_N2

实验证明:伯卤代烷的水解反应是S_N2历程

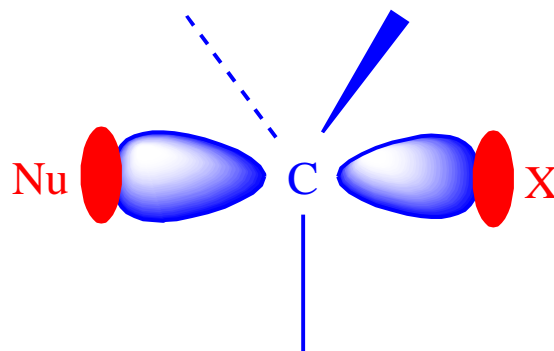
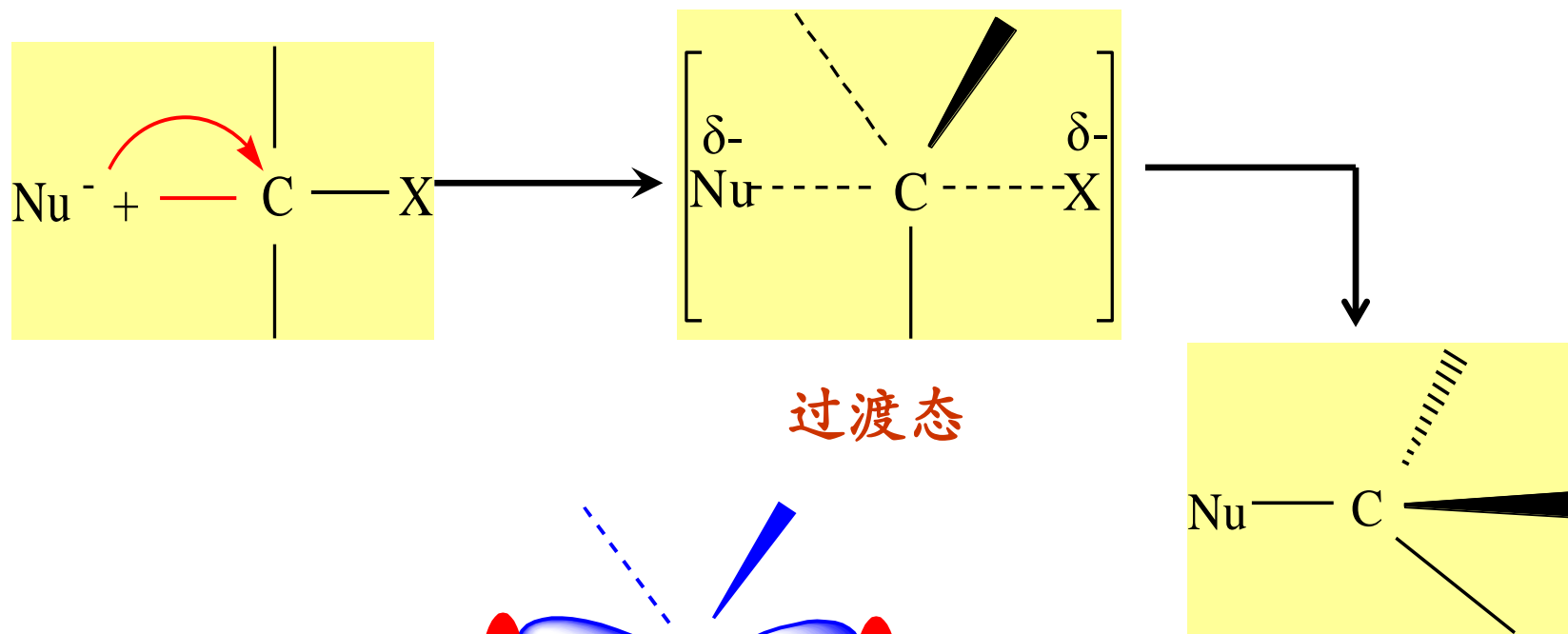


反应速度取决于两种反应物浓度的反应，在动力学上称为二级反应。

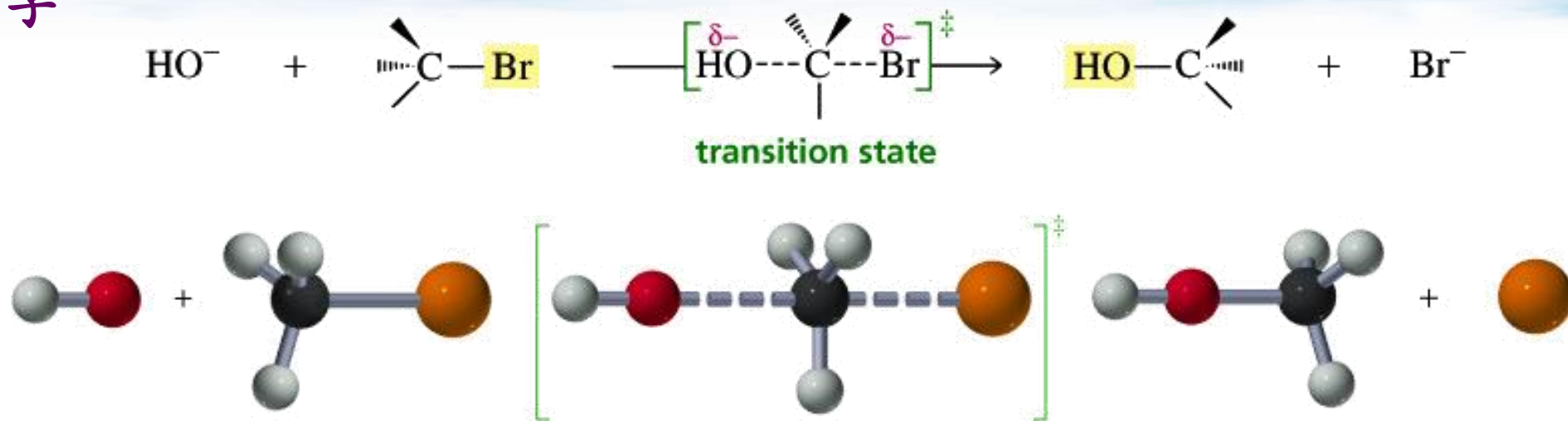
$$v = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$$

反应机理:

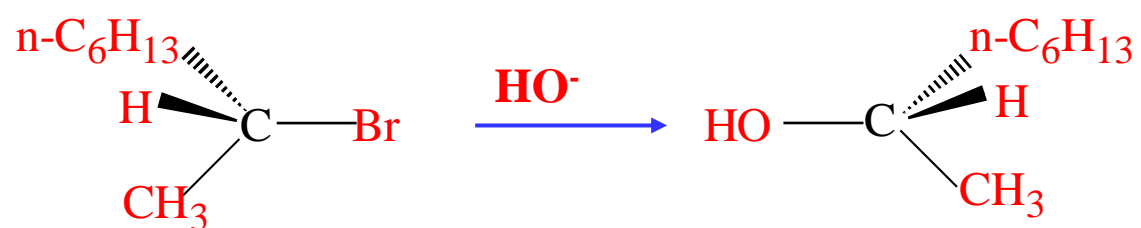
一步完成（新键的生成和旧键断裂同时进行），无中间体生成。



立体化学



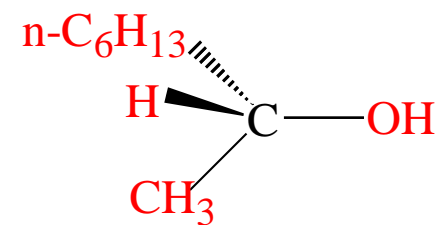
构型翻转：产物和反应物的构型相反 (Walden翻转)



(R) -2-溴辛烷
[α]_D = -34.6°

(S) -2-辛醇
[α]_D = +9.9°

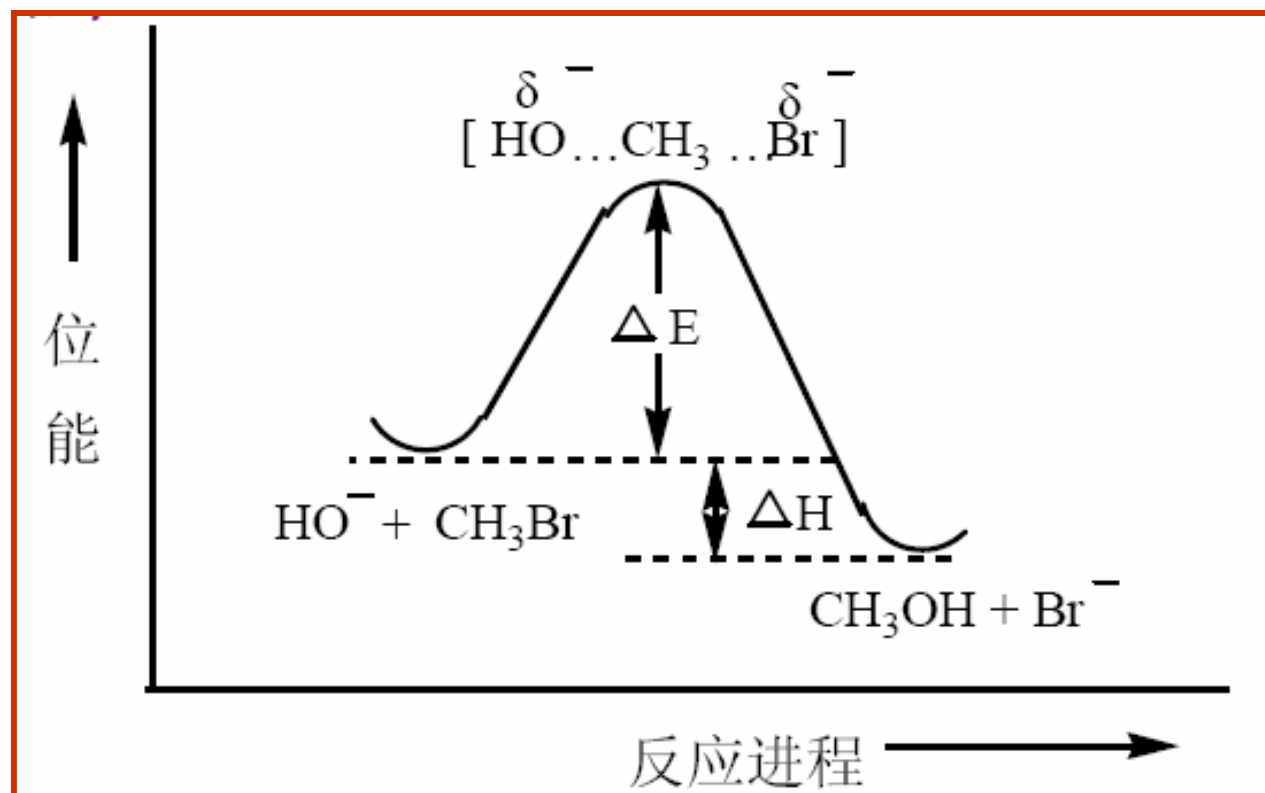
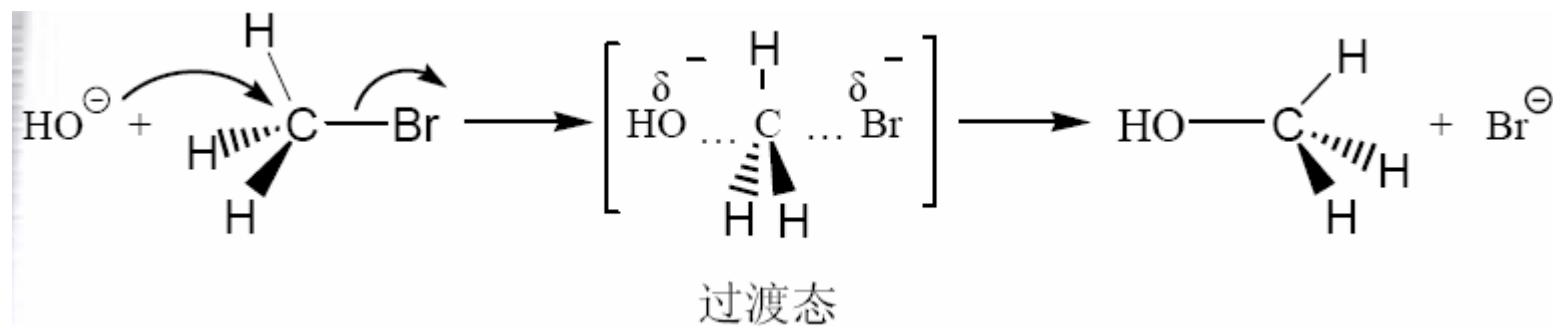
构型翻转



(R) -2-辛醇
[α]_D = +9.9°

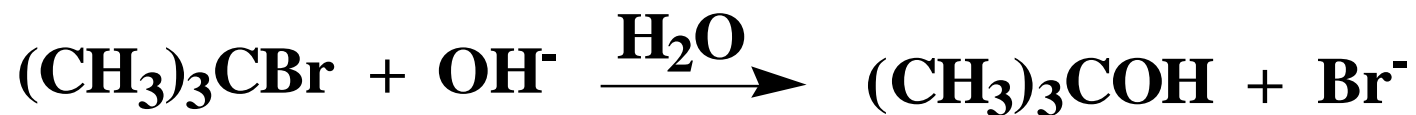
构型保持

反应过程的能量变化:



(2) 单分子亲核取代反应 (S_N1)

实验证明：叔卤代烷的水解是按照S_N1反应历程进行的。

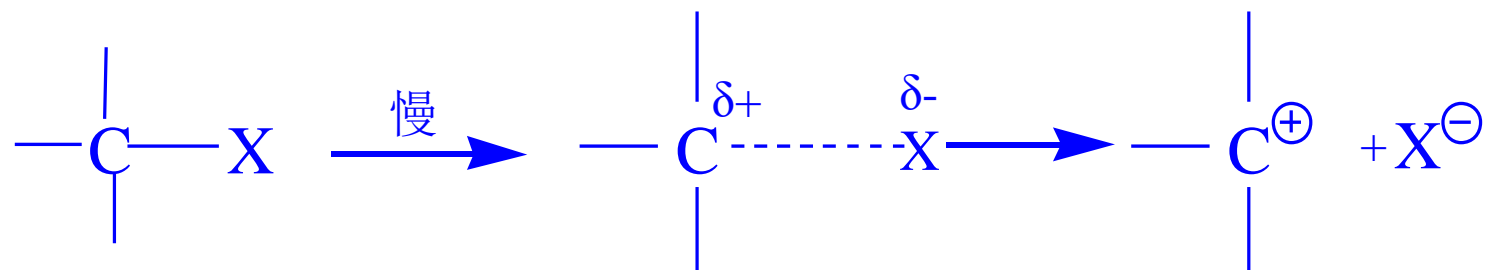


反应速度仅取决于底物的浓度，与[OH⁻]无关，在动力学上称为一级反应：

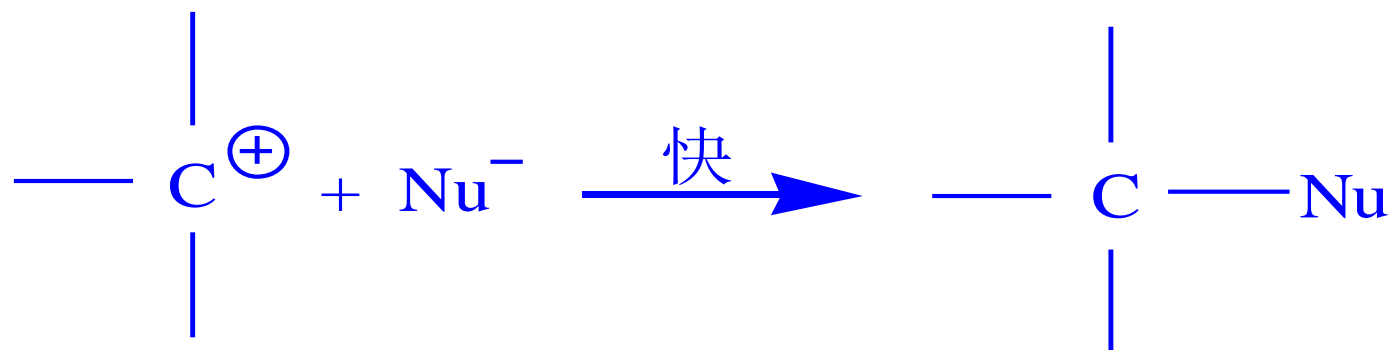
$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

反应机理：两步进行

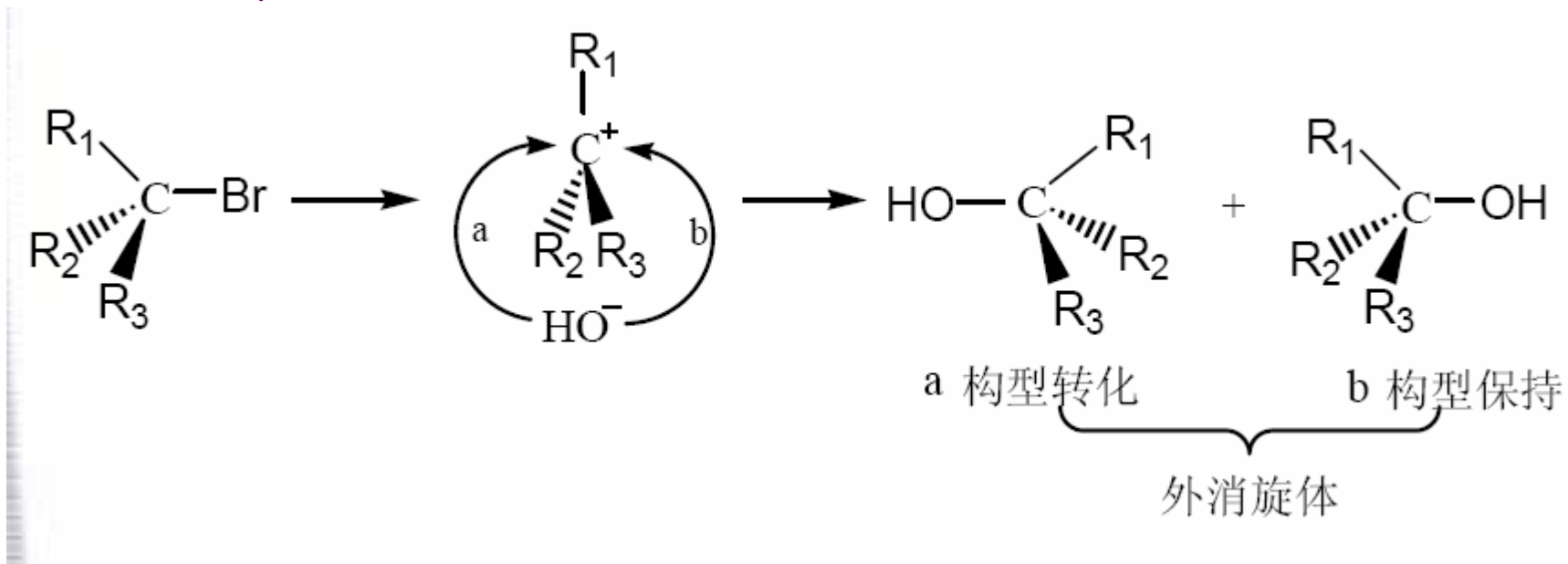
第一步：C—X键异裂，产生碳正离子中间体，
需要较多能量（速度控制步骤）



第二步：

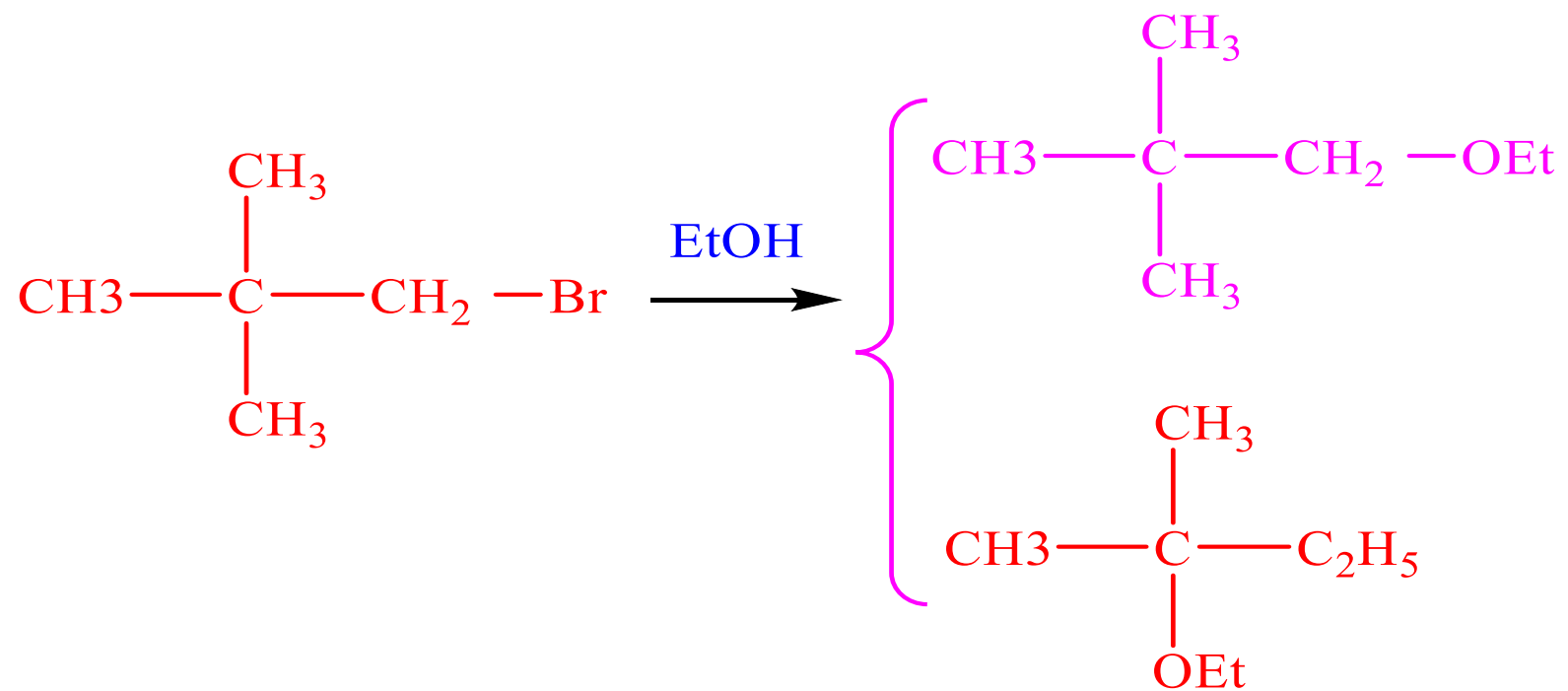


立体化学

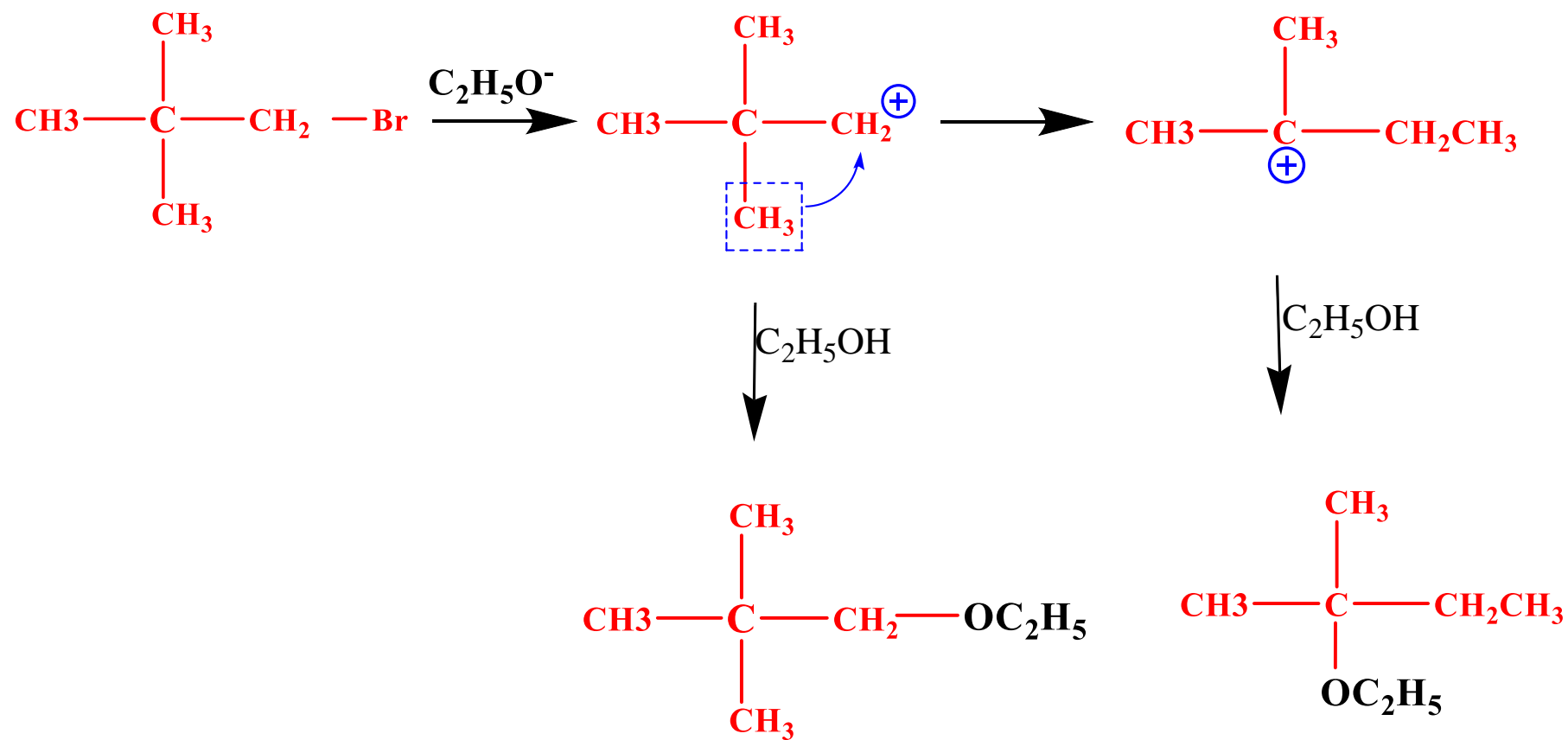


由于亲核试剂可以从碳正离子两侧进攻，而且机会相等，因此若与卤素相连的碳是不对称碳，则可以得到构型保持和构型翻转两种产物（外消旋化）。

S_N1 反应的特征—碳正离子的重排



S_N1 反应的特征—碳正离子的重排



S_N1 反应特点

- 1、两步完成
- 2、反应速度只与RX有关
- 3、中间体 C^+ (重排产物)
- 4、产物可能存在外消旋化

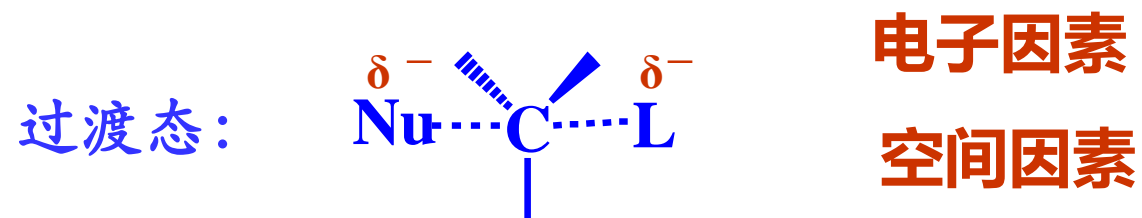
S_N2 反应特点:

- 1、一步完成
- 2、反应速度和RX、亲核试剂有关系
- 3、无中间体
- 4、产物构型翻转(瓦尔登转化)

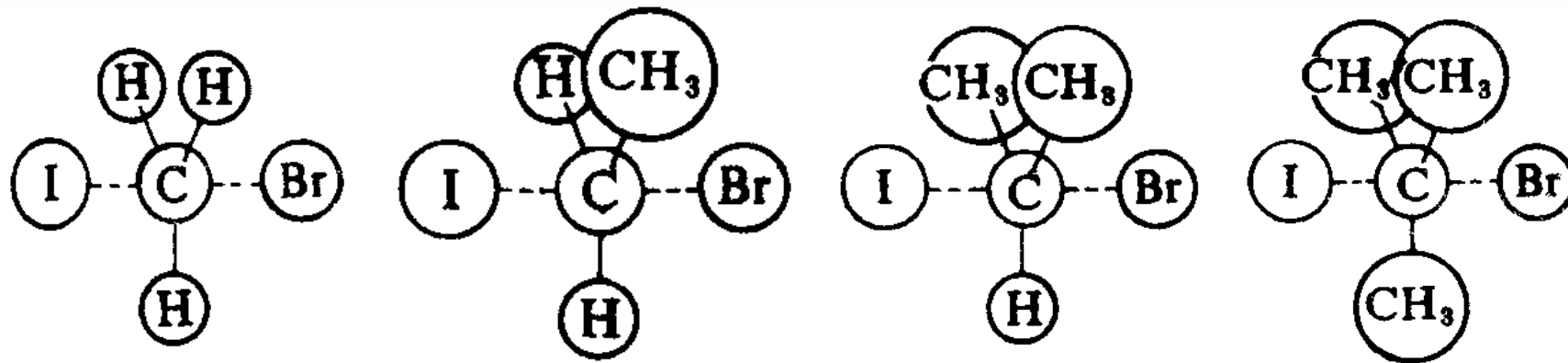
(3). 影响亲核取代的因素:

A. 烷基结构的影响

a). 对S_N2的影响



R:	CH ₃	CH ₃ CH ₂	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₃ C
相对速度:	150	1	0.01	0.001



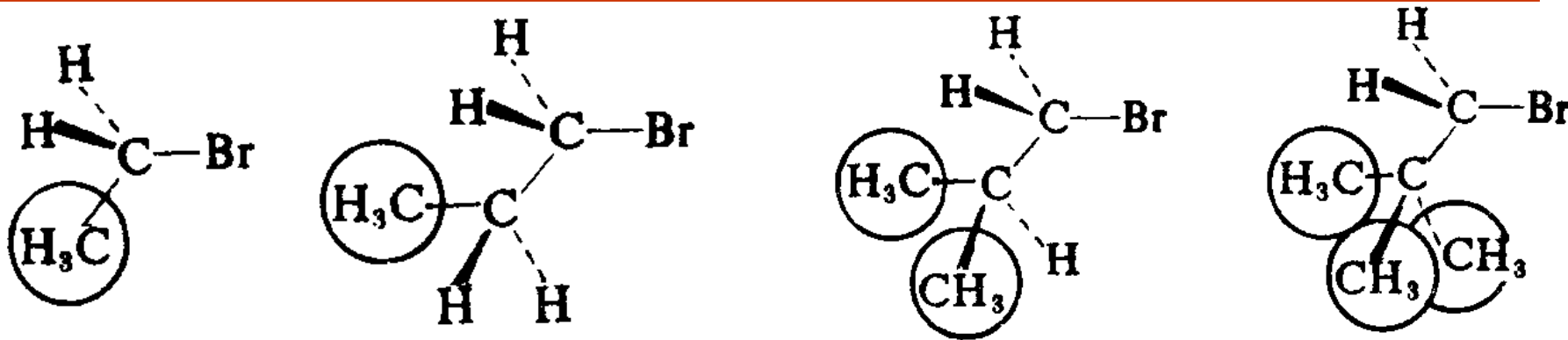
- ✓ **位阻效应**— α 碳原子上的甲基能阻碍亲核试剂的接近，提高了反应的活化能而使反应速度降低（立体效应，空间效应）。
- ✓ **电子效应**— α 碳原子上的氢被烷基取代后， α 碳原子上的电子云密度将增加，也不利于亲核试剂对反应中心的接近。
- ✓ **一般认为：位阻效应的影响大于电子效应。**

β -取代基的影响:

对伯卤烷来说: β -碳原子上的氢被甲基(烷基)取代后, 也能阻碍亲核试剂的进攻。



R:	CH_3	C_2H_5	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$
相对速度:	100	28	3	0.00042



结论: $\text{CH}_3\text{X} > 1^\circ\text{RX} > 2^\circ\text{RX} > 3^\circ\text{RX}$

(b). 对S_N1反应的影响



生成碳正离子稳定, 所需活化能低, S_N1反应速率快。

	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	CH_3-Br
相对速度	100	45	1.7	1.0

结论: $3^\circ\text{RX} > 2^\circ\text{RX} > 1^\circ\text{RX}$

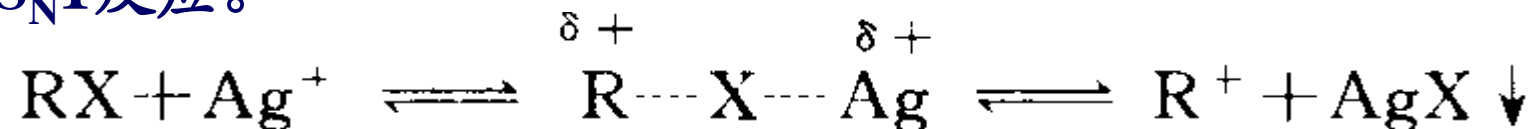
小结: 普通卤代烃的S_N反应

对S_N1反应: 3°RX > 2°RX > 1°RX

对S_N2反应: 1°RX > 2°RX > 3°RX

叔卤代烷主要进行S_N1反应, 伯卤代烷主要进行S_N2反应,
仲卤代烷两种历程均可, 由反应条件决定。

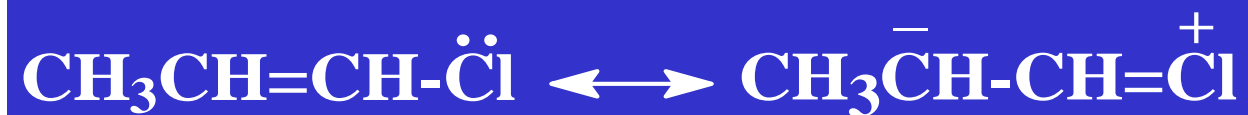
在有机分析鉴定中, 用硝酸银的乙醇溶液与伯卤烷作用就
属于S_N1反应。



• 伯卤烷在室温时反应很慢, 加热后才有AgCl沉淀的产生。

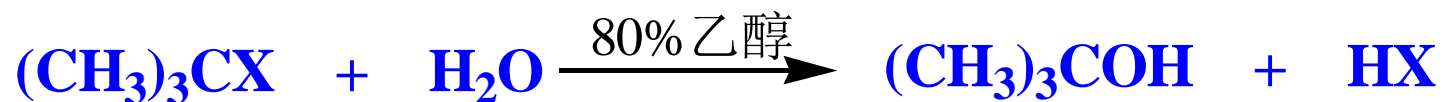
乙烯型卤化物与芳香型卤化物是否容易发生亲核取代反应，为什么？

p-π共轭使C-X键具有部分双键的性质



B. 离去基团的影响

C-X键弱, X⁻容易离去; C-X键强, X⁻不易离去;



X:	F	Cl	Br	I
相对速度:	10 ⁻⁵	1	39	99

离去难易顺序: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

对S_N反应: 离去基团碱性越弱, 越易离去。

碱性: 指和质子结合能力的强弱。

碱性顺序: $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ (酸性大小: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$)

C. 亲核试剂的影响

对S_N1反应影响不大。

对S_N2反应试剂的亲核性越强越有利于S_N2反应：

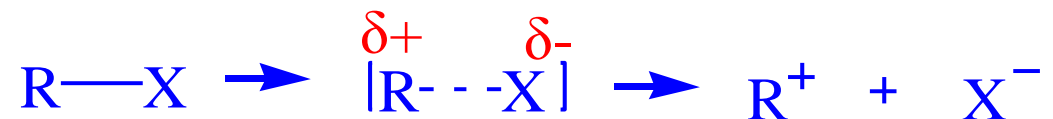
试剂的亲核性与试剂的浓度、碱性及试剂的可极化性有关。



在乙醇溶液中回流时间仅为几分钟，但没有乙醇钠，在纯乙醇溶液中回流4昼夜仅有50%反应。

D. 溶剂极性的影响

在S_N1反应中，增加溶剂的极性，有利于卤代烷的离解。

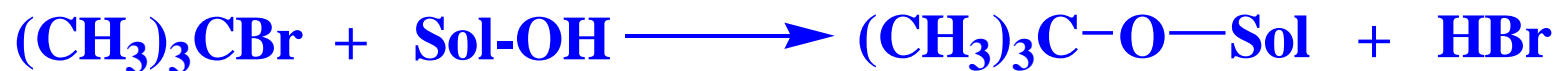


过渡态电荷集中



过渡态电荷分散

S_N1

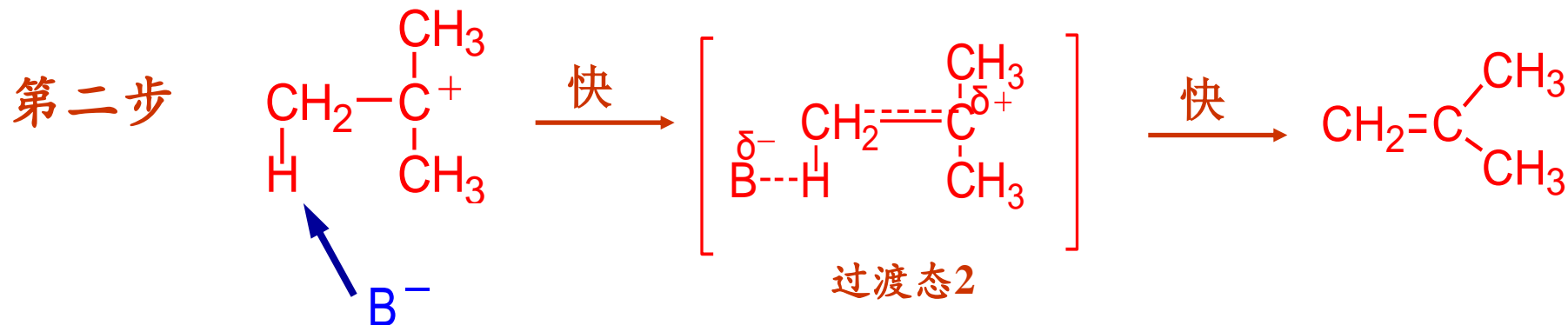
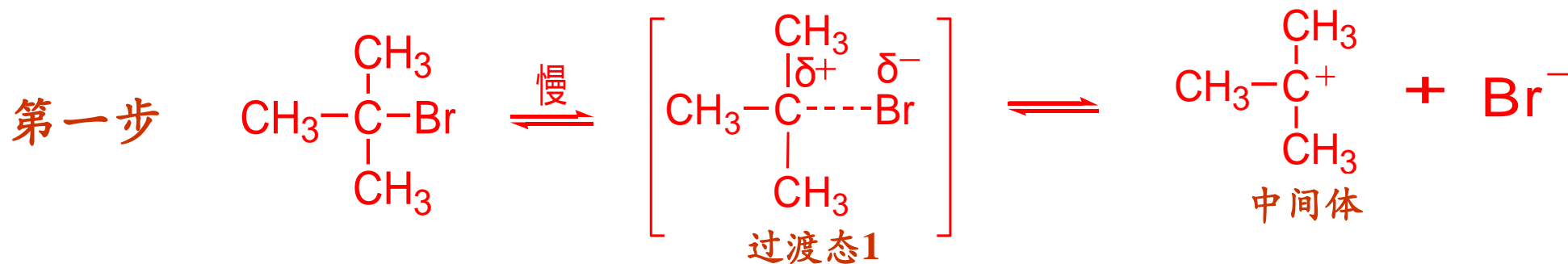
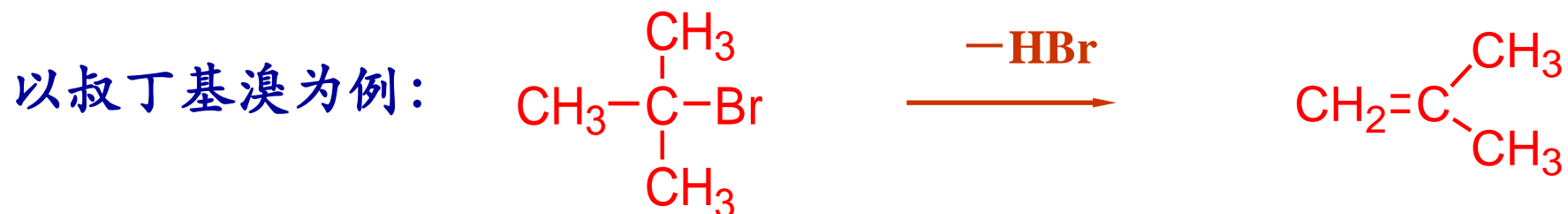


Sol-OH	C ₂ H ₅ OH	80%C ₂ H ₅ OH 20%H ₂ O	50%C ₂ H ₅ OH 50%H ₂ O	H ₂ O
相对速度:	1	10	29	1450

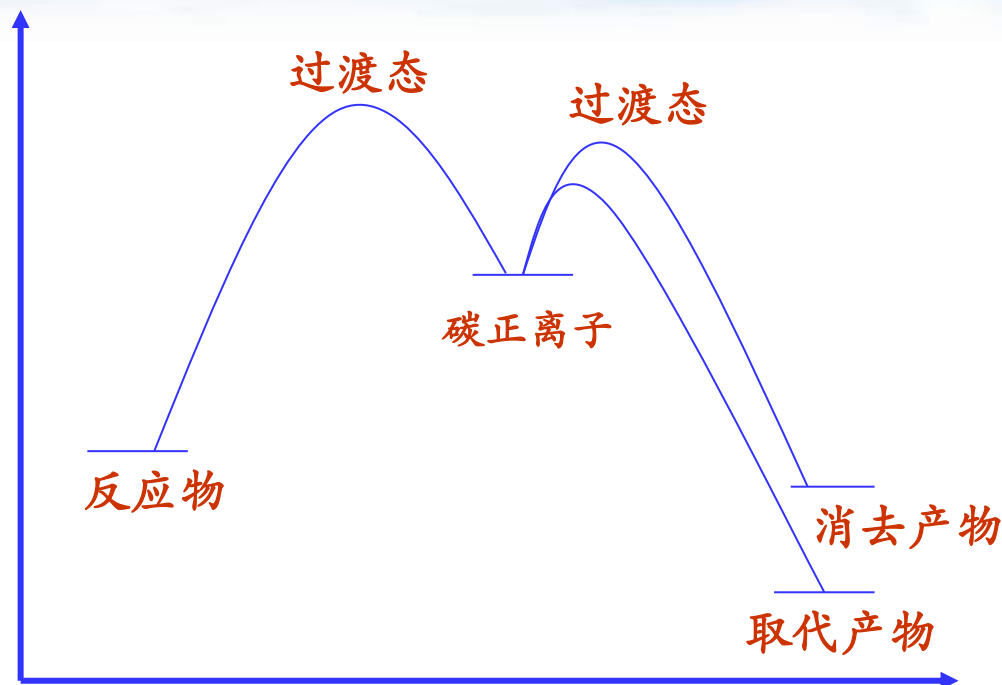
	S_N1	S_N2
影响因素	只和反应物有关	反应物+试剂
动力学	$V=K[\text{反应物}]$ 一级	$V=K[\text{反应物}][\text{试剂}]$ 二级
烃基	<div><div>$\xrightarrow{S_N1}$</div><div>CH_3X R_2CHX R_3CX</div><div>$\xleftarrow{S_N2}$</div></div> <div>以 3° RX为主</div>	以 1° RX为主
溶剂的极性	极性大有利	极性小有利
离去基团	易离去有利	易离去有利
试剂的亲核性	无关	亲核能力强有利

4. 消除反应历程

A. E1 (单分子消去) 与单分子亲核取代反应相似, 分两步进行



反应过程的能量变化：

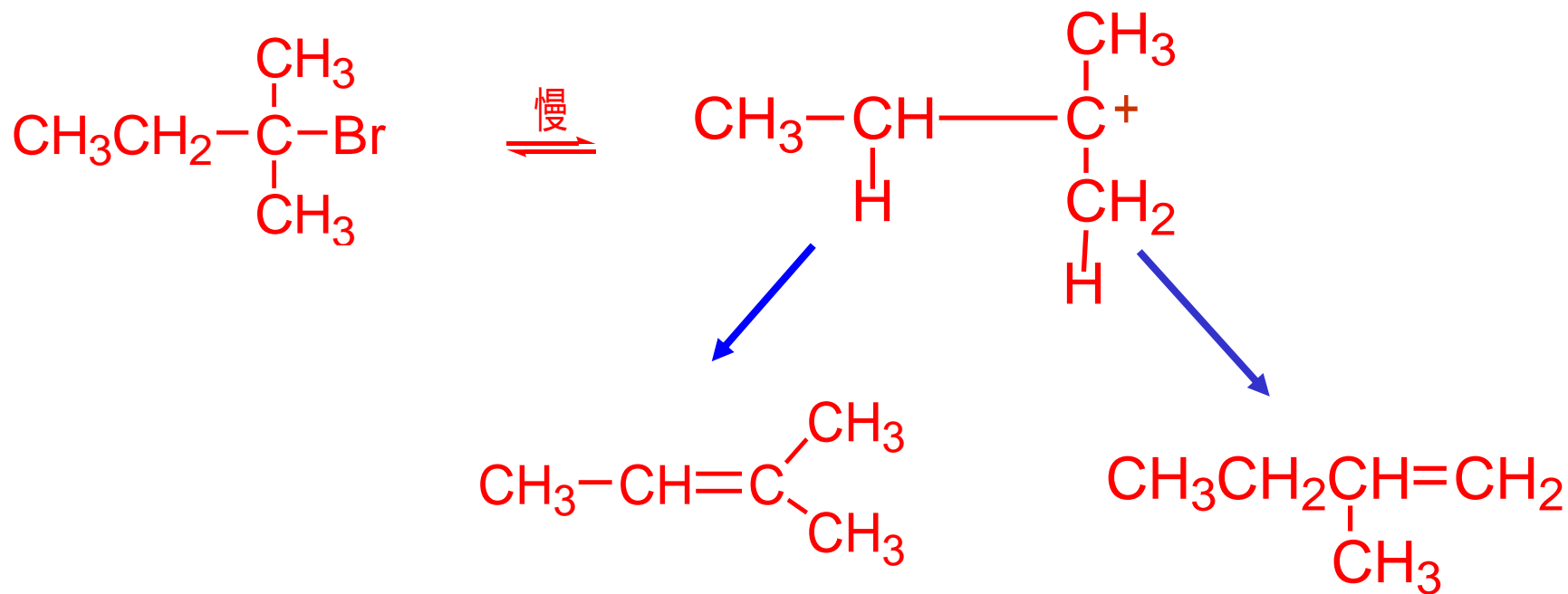


第一步为决定整个反应速度的步骤。

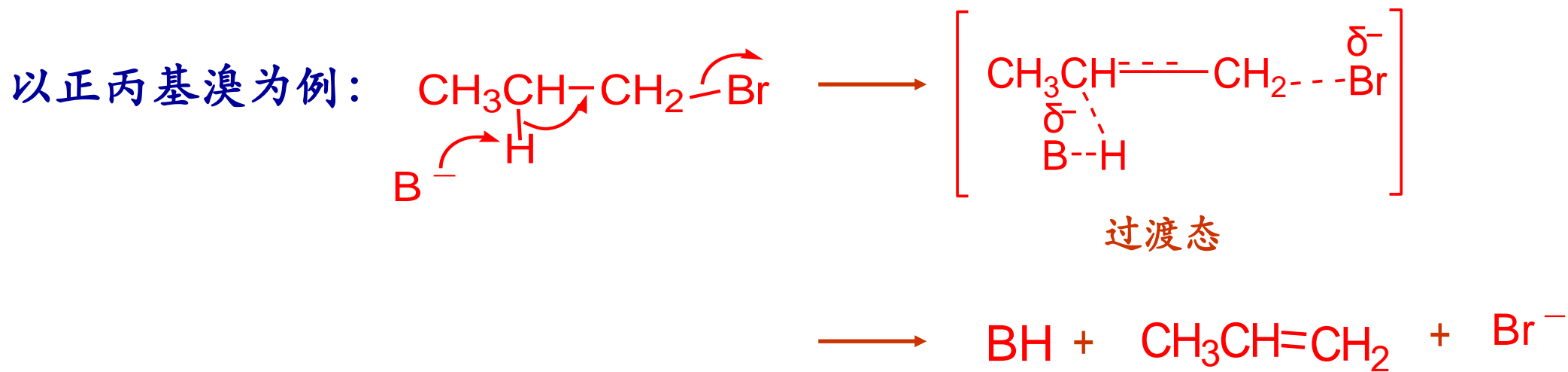
E1和S_N1的中间体都是碳正离子，碳正离子可以和亲核试剂结合得到取代产物。

E1和S_N1是相互竞争的。

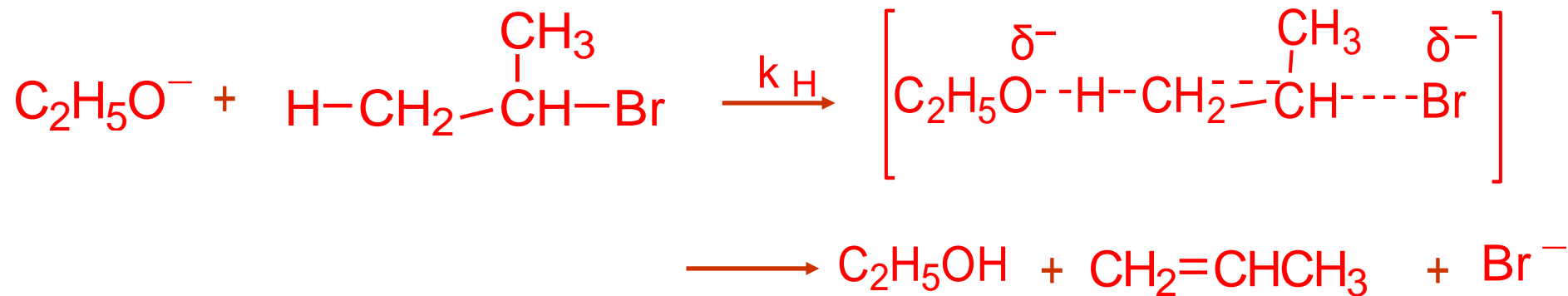
E1的特点：分两步，有中间体碳正离子生成，一级反应，若结构允许，常常伴随重排。



B. E2 (双分子消去)



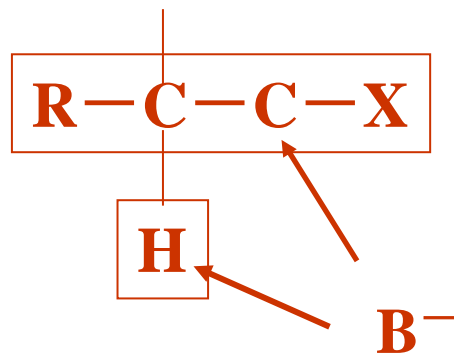
特点: 二级反应, 没有中间体生成, 一步完成。



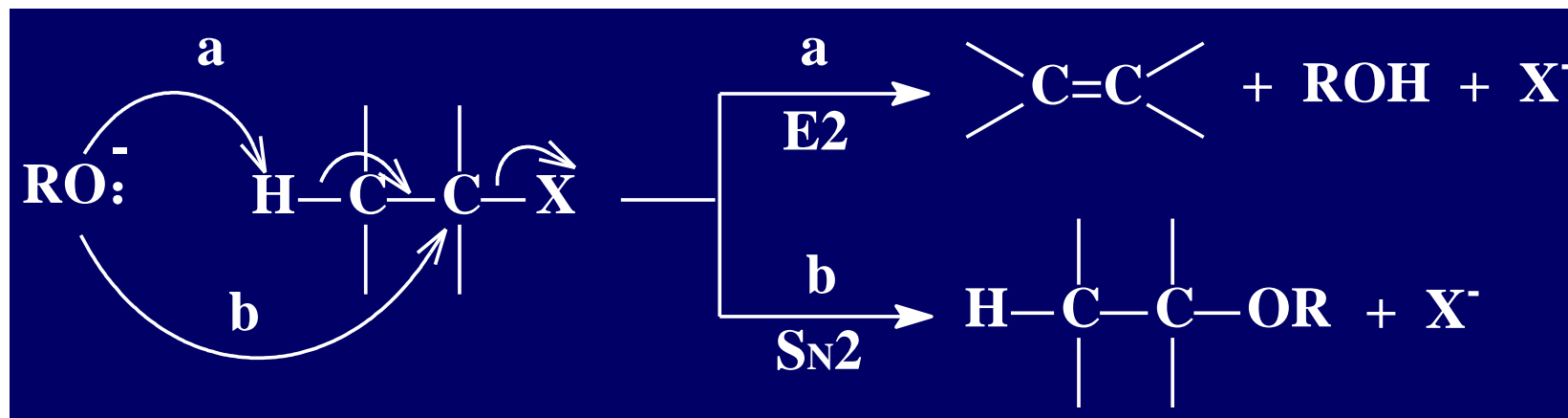
反应过程的能量变化与 $\text{S}_\text{N}2$ 类似。

C. 影响消除反应的因素

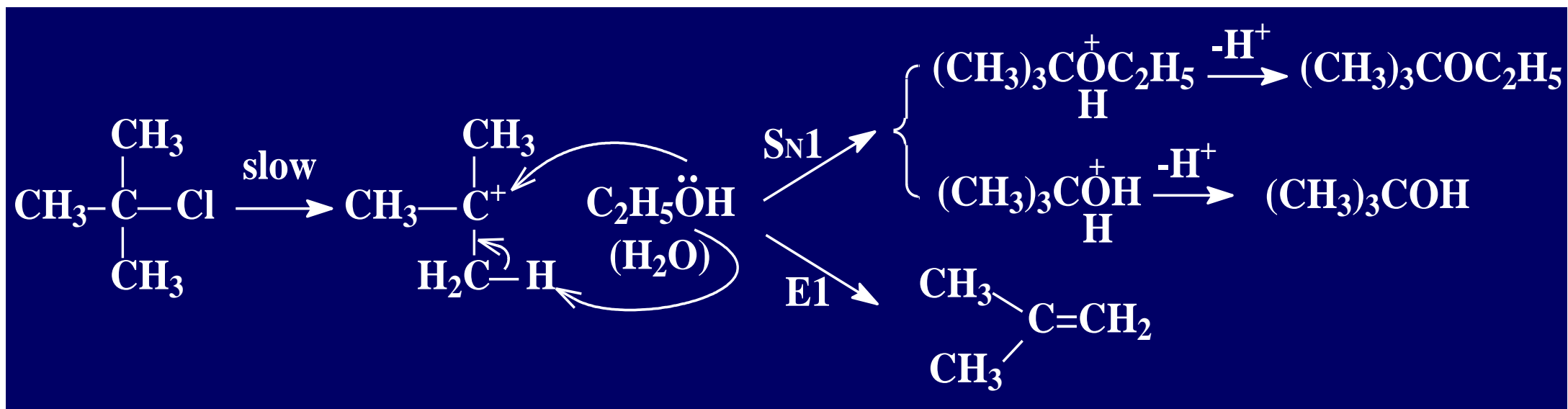
E与S_N的底物都是卤代烷，试剂都是带负电或多电子基团，所以试剂既可以进攻卤素的β-H（消去反应），也可以进攻卤素的α-C（亲核取代反应）。



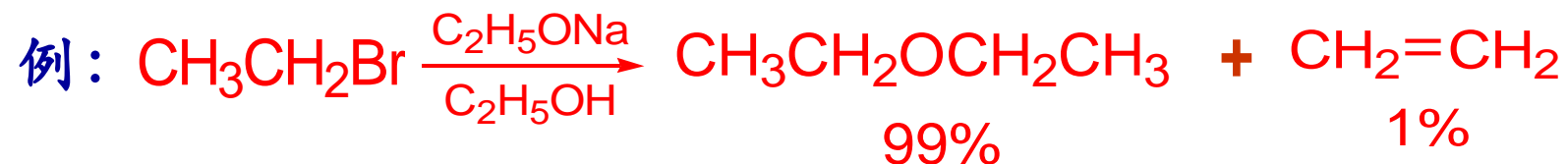
S_N2 与 $E2$:



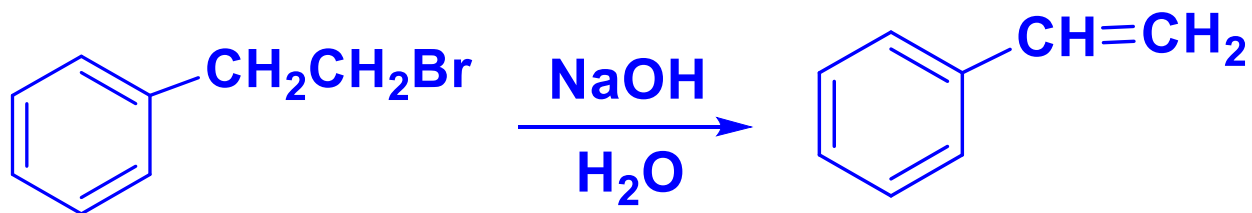
S_N1 与 $E1$:



小结: 1). 伯卤代烷 倾向于发生S_N2亲核取代反应。



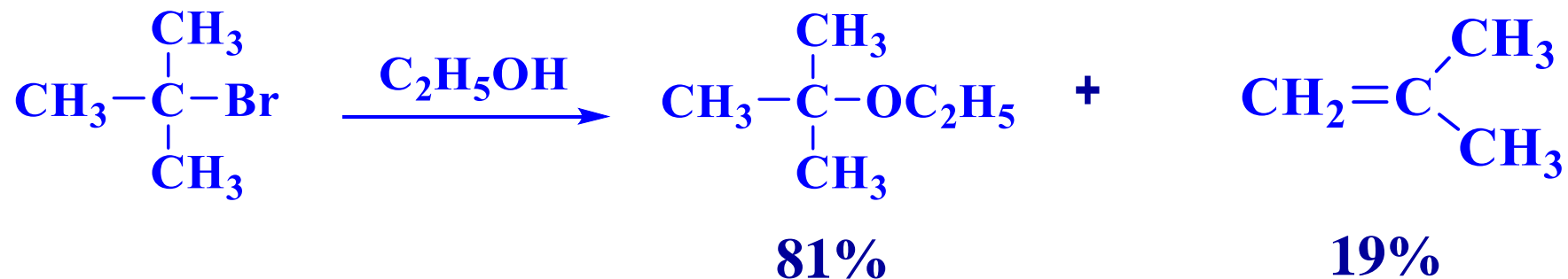
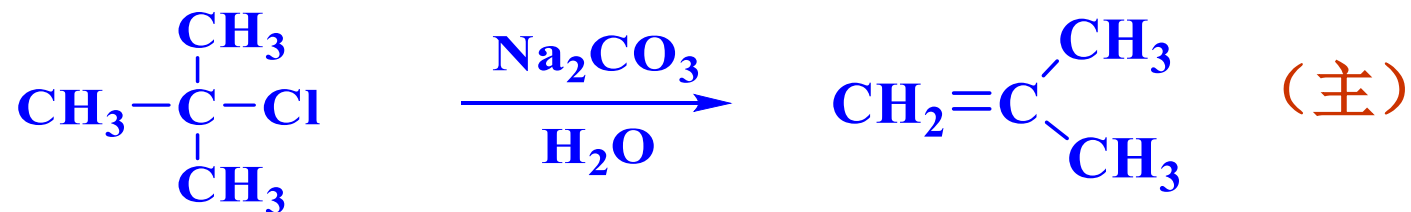
注意: 某些含活泼β-H的一级卤代烷以消去为主。



2). 叔卤代烷

倾向于发生E1消去反应。即使在弱碱（例 Na_2CO_3 水溶液）条件下也发生E1反应。

只有在纯水或乙醇中以溶剂解反应为主，即 $\text{S}_\text{N}1$ 反应。



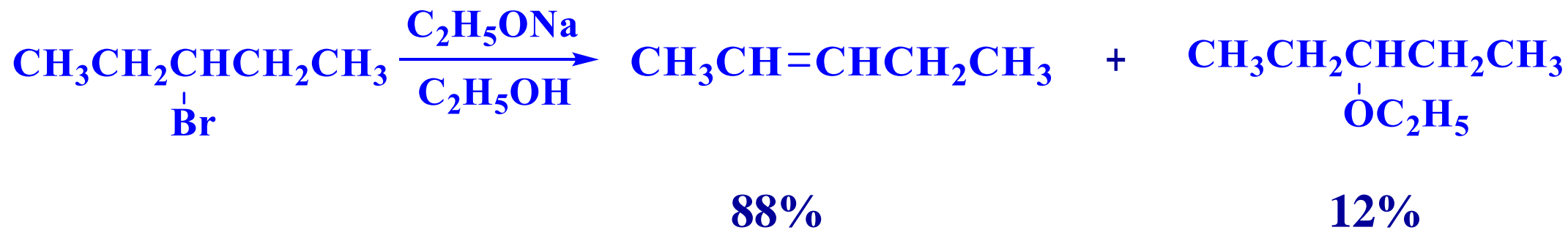
3). 仲卤代烷

仲卤代烷介于伯卤代烷与叔卤代烷之间，比较复杂。

强碱有利于发生消去反应。

碱性弱、亲核性强的如 CN^- 有利于发生取代反应。

	H_2O	CH_3OH	HCN	HN_3
pKa	15.7	15.9	9.1	4.6

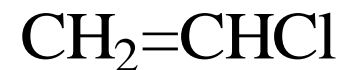


三. 卤代烯烃



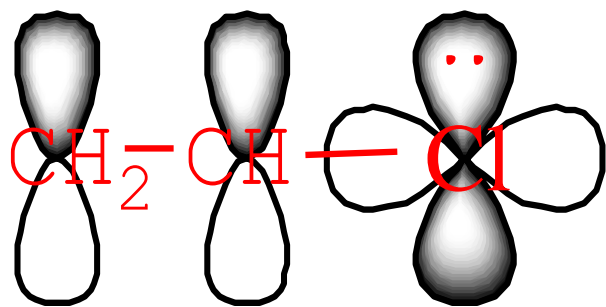
烯丙基溴

3-溴丙烯



氯乙烯

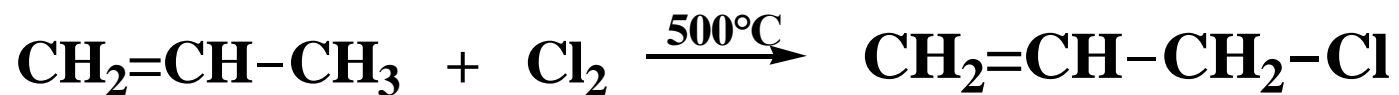
1. 氯乙烯



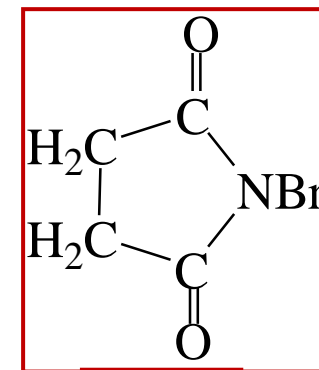
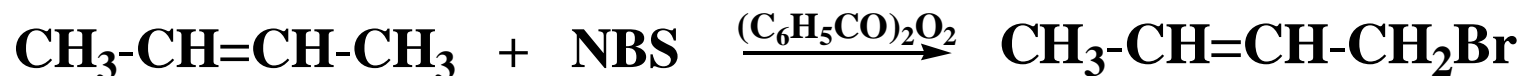
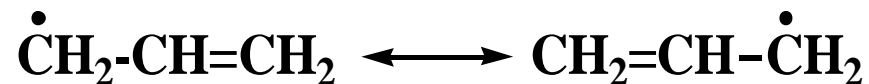
容易发生亲电加成

难发生亲核取代

2. 烯丙基氯

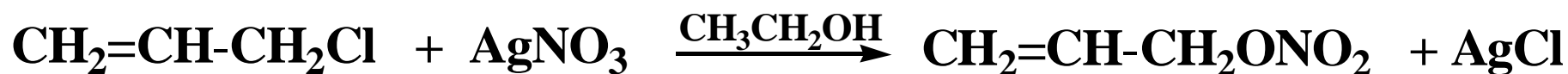


自由基取代历程

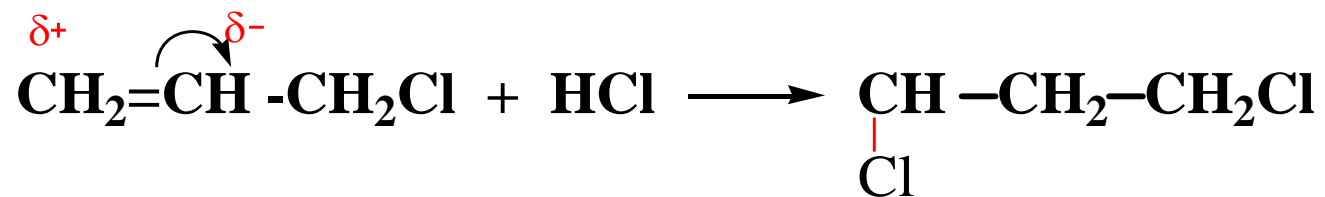


NBS

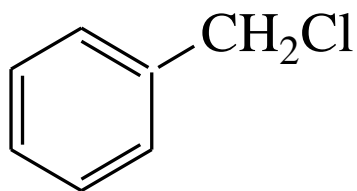
烯丙基氯中的氯很活泼，容易发生亲核取代反应。



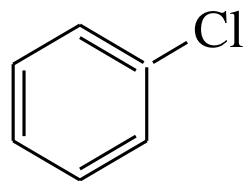
烯丙基氯由于双键受卤原子的诱导作用，与HX加成时，负性基团主要加在1位上。



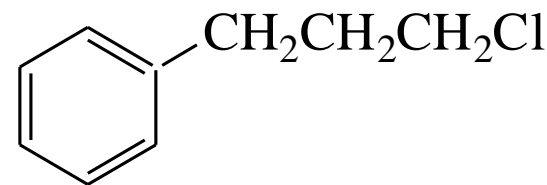
四. 卤代芳烃



苯氯甲烷，苄氯



氯苯

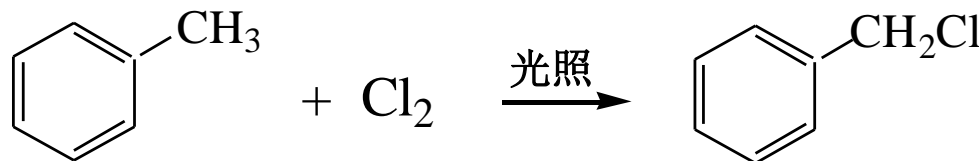


3-氯-1-苯基丙烷

氯苯分子中的氯性质与氯乙烯的氯相似，难发生亲核取代。

苯氯甲烷分子中的氯与烯丙基氯的性质相似，容易发生亲核取代反应 (S_N1) 活性较高。

苯氯甲烷制法：



作业

1 (1、 3、 6、 7)

3 (1、 2、 3、 4、 8、 2)

5 (1、 3)

6 (1a、 2a)

7 (2)

9

11 (1、 3、 5、 11)

15