

# 第九章 卤代烃

- > 卤代烷烃
- > 卤代烯烃
- > 卤代芳烃



### 一. 分类和命名

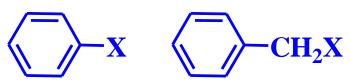
1. 分类: a. 按所连烃基不同分类

饱和卤代烃: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>X

不饱和卤代烃:

RHC=CH-X 乙烯式 RHC=CH-CH<sub>2</sub>X 烯丙式 活性差别很大 RHC=CH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>X 独立式

卤代芳烃:



### b. 按卤素所连碳原子分类:

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>Cl

伯卤代烷

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(Cl)CH<sub>3</sub>

仲卤代烷

 $(CH_3)_3CBr$ 

叔卤代烷

c. 按卤素数目分类

一卤代烃

二卤代烃

三卤代烃

 $CH_3CH_2Br$ 

ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> CHF<sub>3</sub>
CHCl<sub>3</sub>
CHBr<sub>3</sub>
CHI<sub>3</sub>

### 2. 命名:

系统命名法: 作为 烷烃的卤代衍生物命名

例: Br CH<sub>3</sub> Cl CH<sub>3</sub> H<sub>3</sub>C—CH—CH<sub>2</sub>—CH—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub> H<sub>3</sub>C—CH—CH—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub> 2-氯-3-甲基戊烷

习惯命名: 根据卤素原子所连烃基命名

(CH3)2CHCICH3CH2CH(CI)CH3(CH3)3CCI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

$$ROH + HX \longrightarrow RX + H_2O$$

$$C_4H_9OH + NaBr + H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} C_4H_9Br + NaHSO_4$$

### 醇与氯化磷作用

$$ROH + PX_3 \longrightarrow 3RX + P(OH)_3$$

常用于制溴烷和碘烷,PBr3,PI3可用卤素与赤磷代替。

### 醇与SOCl2作用

$$ROH + SOCl_2 \xrightarrow{\triangle} RCl + SO_2 + HCl$$

### D. 卤素置换

### 2. 卤代烷的化学性质

$$-\mathbf{C}^{\mathbf{\delta^{+}}} \mathbf{\delta}^{\mathbf{\delta}^{-}} \mathbf{X}$$

$$| sp^{3} - p$$

### 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

 $CH_3CH_2Cl$  2.05D

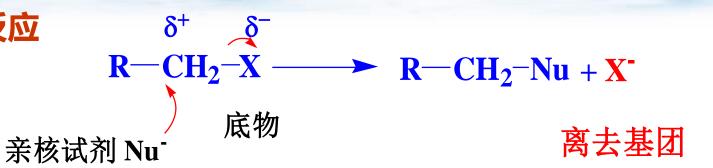
 $CH_3CH_2Br$  2.03D

**CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I** 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

$$RX + NH_3 \longrightarrow RNH_2 + NH_4X$$

C. 与氰化钠生成腈

$$RX + NaCN \longrightarrow RCN + NaX$$

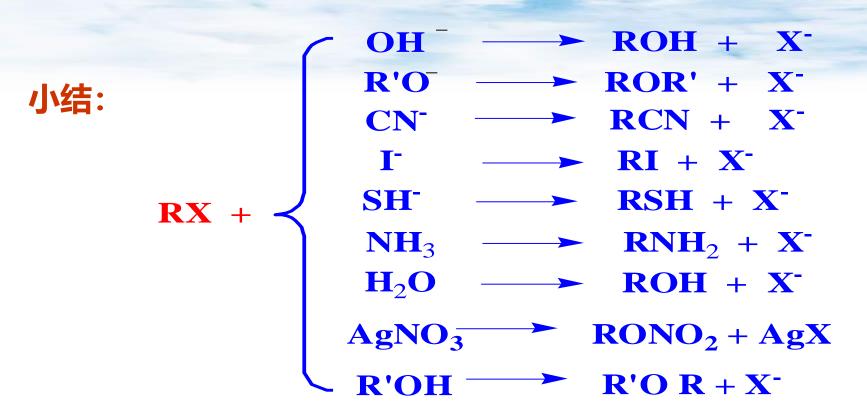
- •反应后分子中增加一个碳原子,碳链得到增长
- •CN·可进一步转化为一COOH, 一CONH<sub>2</sub>

$$RX + R'ONa \longrightarrow ROR' + NaX$$

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)。

$$R_3C-X > R_2CH-X > RCH_2X$$
  
 $R-I > R-Br > R-CI$ 

### 可用于卤烷的分析鉴定



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: 
$$RI > RBr > RCI > RF$$
 
$$\begin{cases} H_2C = CHCH_2X \\ PhCH_2X \\ R_2C + X \end{cases} > R_2CHX > RCH_2X > Ph-X \end{cases}$$

### (2) 消除反应

$$H - \overset{\beta}{C} - \overset{\alpha}{C} - X + CH_3CH_2O \text{ Na} \xrightarrow{CH_3CH_2OH} C = C$$

$$+ CH_3CH_2O \text{ Na} \xrightarrow{CH_3CH_2OH}$$

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。

扎依采夫规则 (Zaitsev)

β-消除反应中主要产物为双键上烃基取代最多的烯烃。 (脱去的是含氢较少的β-碳原子上的氢)

$$RCH_2CH_2X + NaOH \xrightarrow{C_2H_5OH} RCH=CH_2 + NaX + H_2O$$

$$RCH_2CHX_2 + NaOH \xrightarrow{C_2H_5OH} RC = CH + NaX + H_2O$$

脱卤素 
$$RCHXCH_2X + Zn$$
  $\xrightarrow{C_2H_5OH}$   $RCH=CH_2 + NaX + H_2O$ 

### (3) 与金属作用

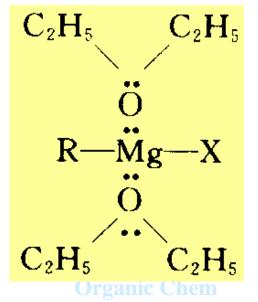
A. 有机镁化合物

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

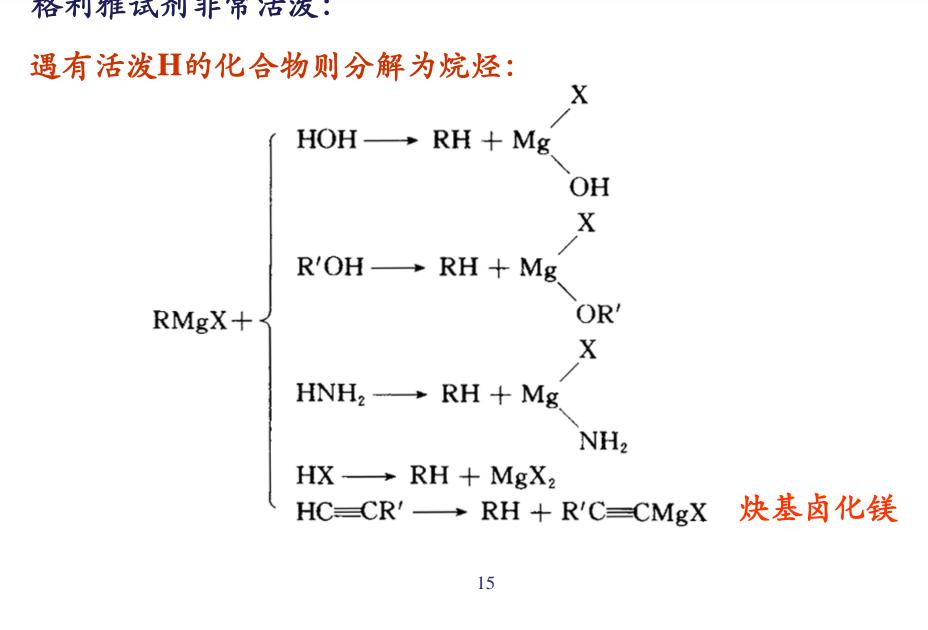
实际为混合物:

$$RMgX \longrightarrow R_2Mg + MgX_2$$

•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:



- 3. 亲核取代反应的机理
- (1) 双分子反应机理  $S_N 2$

实验证明:伯卤代烷的水解反应是 $S_N$ 2历程

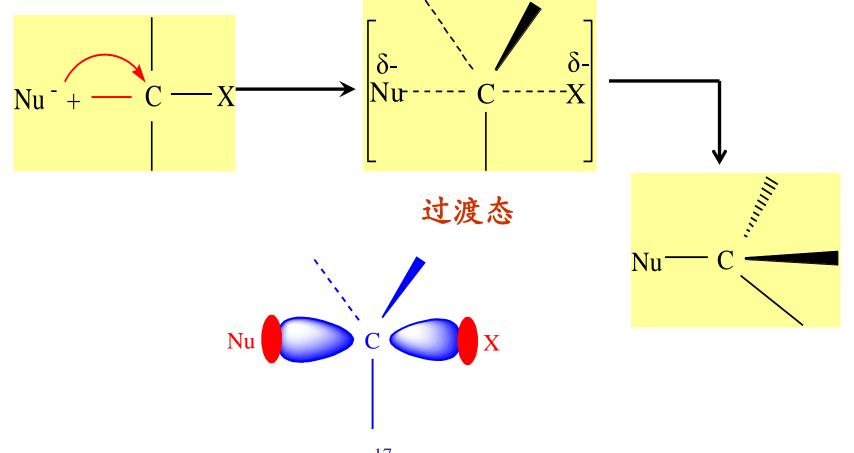
$$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$$

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。

 $v = k[CH_3Br][OH^-]$ 

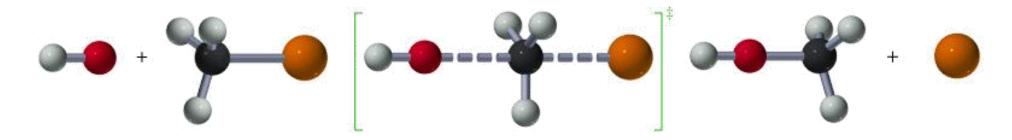
### 反应机理:

一步完成(新键的生成和旧键断裂同时进行), 无中间体生成。

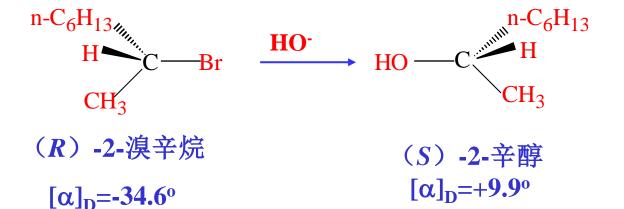


### 立体化学

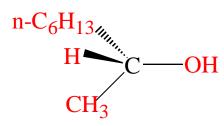
$$HO^-$$
 +  $Br^ HO^ C$   $Br$   $HO^ C$   $+$   $Br^ HO^ +$   $Br^-$ 



### 构型翻转:产物和反应物的构型相反(Walden翻转)



### 构型翻转

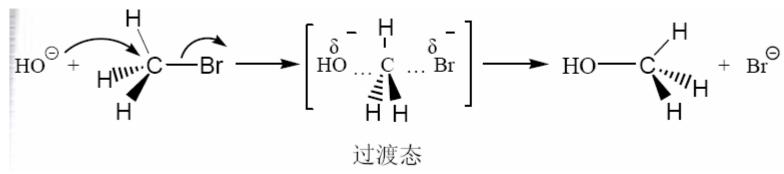


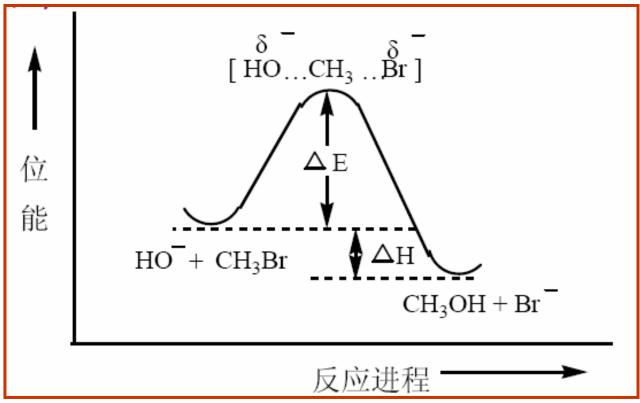
$$(R)$$
 -2-辛醇  $[\alpha]_{D}$ =+9.9°

### 构型保持

ganic Chem

### 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 $S_N$ 1反应历程进行的。

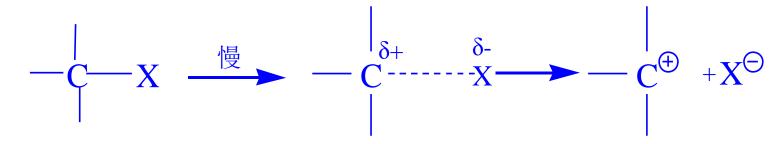
$$(CH_3)_3CBr + OH^- \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3COH + Br^-$$

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:

$$v = k[(CH_3)_3CBr]$$

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)

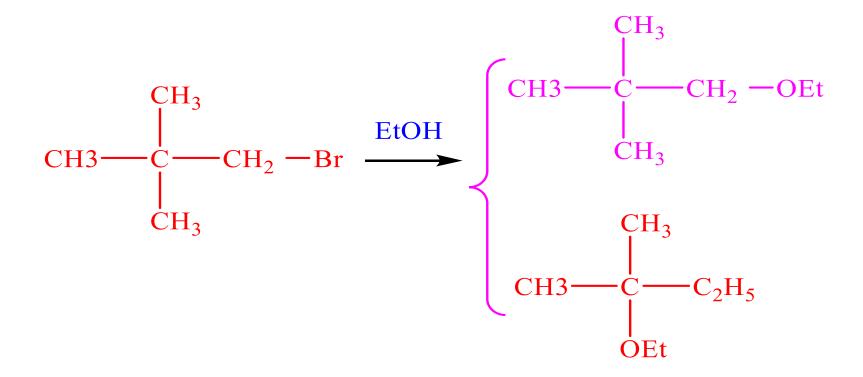


第二步:

# 立体化学 R1 R2 R3 R3 R4 R1 R1 R1 R1 R2 R3 R3 R2 R3 R3 R4型 R4 P2 R3 A 构型 技化 外消旋体

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<sub>N</sub>1反应的特征-碳正离子的重排



### S<sub>N</sub>1反应的特征一碳正离子的重排

### S<sub>N</sub>1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

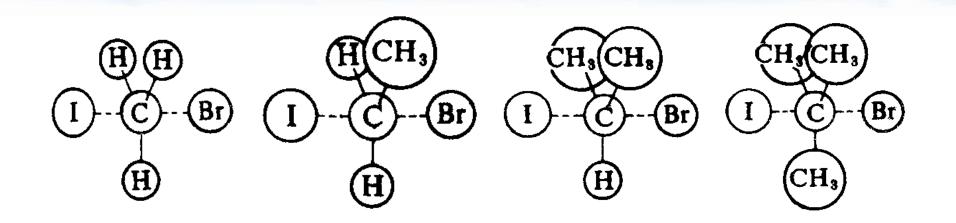
### S<sub>N</sub>2反应特点:

- 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 $S_N$ 2的影响

R: CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C 相对速度: 150 1 0.001

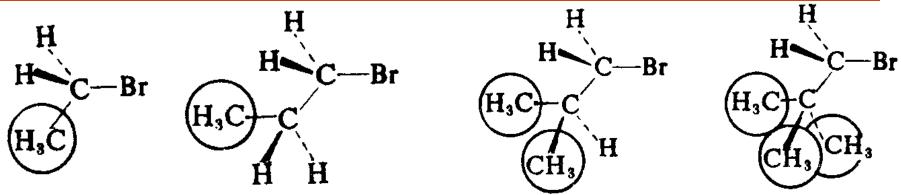


- ✓ 位阻效应—α碳原子上的甲基能阻碍亲核试剂的接近,提高了反应的活 化能而使反应速度降低(立体效应,空间效应)。
- ✓ 电子效应— α碳原子上的氢被烷基取代后, α碳原子上的电子云密度将增加,也不利于亲核试剂对反应中心的接近。
- ✓ 一般认为:位阻效应的影响大于电子效应.

### 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。

$$RCH_2Br + C_2H_5O^- \xrightarrow{55^{\circ}C}$$
 ROC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



结论:  $CH_3X > 1^{\circ}RX > 2^{\circ}RX > 3^{\circ}RX$ 

### (b). 对 $S_N1$ 反应的影响

 $S_N$ 1的速控步骤:  $RX \longrightarrow R^+ + X^-$ 

生成碳正离子稳定,所需活化能低, $S_N1$ 反应速率快。

结论: 3°RX > 2°RX > 1°RX

### 小结: 普通卤代烃的 $S_N$ 反应

对 $S_N$ 1反应:  $3^{\circ}RX > 2^{\circ}RX > 1^{\circ}RX$ 

对 $S_N$ 2反应:  $1^{\circ}$  RX >  $2^{\circ}$ RX >  $3^{\circ}$ RX

叔卤代烷主要进行 $S_N$ 1反应,伯卤代烷主要进行 $S_N$ 2反应, 仲卤代烷两种历程均可,由反应条件决定。

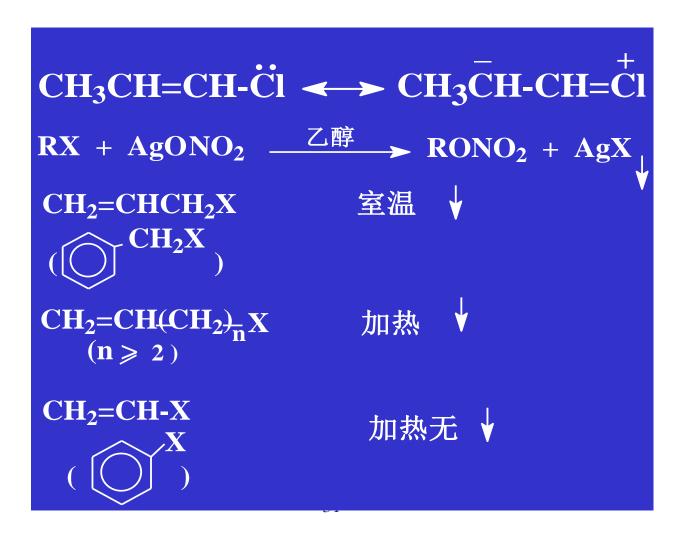
在有机分析鉴定中,用硝酸银的乙醇溶液与伯卤烷作用就属于 $S_N$ 1反应。

$$RX + Ag^{+} \rightleftharpoons R^{--}X - Ag \rightleftharpoons R^{+} + AgX \downarrow$$

·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;

$$(CH_3)_3CX + H_2O \xrightarrow{80\% \angle ig} (CH_3)_3COH + HX$$

 X:
 F
 Cl
 Br
 I

 相对速度:
 10<sup>-5</sup>
 1
 39
 99

离去难易顺序: I->Br>Cl->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: F-> Cl-> Br > I- (酸性大小: HI > HBr > HCl)

### C. 亲核试剂的影响

对S<sub>N</sub>1反应影响不大。

对 $S_N$ 2反应试剂的亲核性越强越有利于 $S_N$ 2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。

$$CH_3CH_2Br + CH_3CH_2ONa \xrightarrow{C_2H_5OH} C_2H_5OC_2H_5+NaBr$$

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 $S_N$ 1反应中,增加溶剂的极性,有利于卤代烷的离解。

$$R \longrightarrow \begin{array}{c} \delta + & \delta - \\ |R - - - X| \longrightarrow R^+ + X^- \\ &$$
 过渡态电荷集中 
$$RX + OH^- \longrightarrow |HO - R - X| \longrightarrow ROH + X^- \\ &$$
 过渡态电荷分散 
$$S_N1$$
 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CBr + Sol-OH  $\longrightarrow$  (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-O—Sol + HBr

Sol-OH 
$$C_2H_5OH$$
  $80\%C_2H_5OH$   $50\%C_2H_5OH$   $20\%H_2O$   $50\%H_2O$   $H_2O$ 

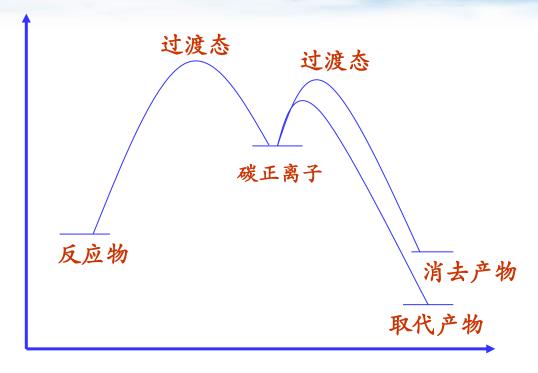
相对速度: 1 10 29 1450

	$S_N 1$		$S_N^2$		
影响因素	只和反应物有关		反应物+试剂		
动力学	V=K[反应物] 一级	$S_N 1$	V=K[反应物][试剂] 二级		
烃基	$CH_3X$	R <sub>2</sub> CHX	R <sub>3</sub> CX		
	以 3°RX为主	$S_N 2$	以1°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。

 $E1nS_N1$ 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。  $E1nS_N1$ 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)

$$\longrightarrow$$
 BH + CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub> + Br<sup>-</sup>

特点: 二级反应, 没有中间体生成, 一步完成。

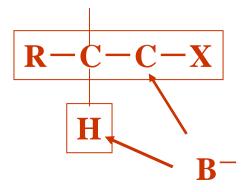
$$C_2H_5O^- + H-CH_2-CH-Br \xrightarrow{k_H} \begin{bmatrix} \delta^- & CH_3 & \delta^- \\ C_2H_5O^- - H--CH_2-CH-----Br \end{bmatrix}$$

$$\longrightarrow$$
 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>3</sub> + Br<sup>-</sup>

反应过程的能量变化与 $S_N$ 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 $\beta$ -H(消去反应),也可以进攻卤素的 $\alpha$ -C(亲核取代反应)。



#### Sn2与E2:

#### Sn1与E1:

$$\begin{array}{c}
CH_{3} \\
CH_{3} \\
CH_{3} \\
CH_{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_{3} \\
CH_{3}
\end{array}$$

小结: 1). 伯卤代烷 倾向于发生S<sub>N</sub>2亲核取代反应。

例: 
$$CH_3CH_2Br \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_3CH_2OCH_2CH_3$$
 +  $CH_2=CH_2$  99% 1%

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。即使在弱减(例Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>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 $S_N$ 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<sub>2</sub>O CH<sub>5</sub>OH HCN HN<sub>3</sub>
pKa 15.7 15.9 9.1 4.6

$$CH_{3}CH_{2}CHCH_{2}CH_{3} \xrightarrow{C_{2}H_{5}ONa} CH_{3}CH=CHCH_{2}CH_{3} + CH_{3}CH_{2}CHCH_{2}CH_{3}$$

$$\dot{O}C_{2}H_{5}$$

88% 12%

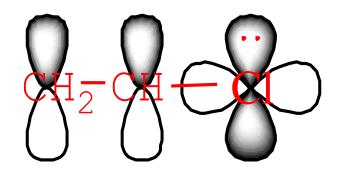
## 三. 卤代烯烃

烯丙基溴 3-溴丙烯

CH<sub>2</sub>=CHCl

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

$$CH_2=CH-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{500^{\circ}C} CH_2=CH-CH_2-Cl$$

## 自由基取代历程

$$\dot{\text{CH}}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$$
  $\longleftrightarrow$   $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{CH}}_2$ 

 $CH_3$ -CH=CH- $CH_3$  + NBS  $\xrightarrow{(C_6H_5CO)_2O_2}$   $CH_3$ -CH=CH- $CH_2Br$ 

烯丙基氯中的氯很活泼,容易发生亲核取代反应。

H<sub>2</sub>C C

NBr

 $CH_2=CH-CH_2Cl + AgNO_3 \xrightarrow{CH_3CH_2OH} CH_2=CH-CH_2ONO_2 + AgCl$ 

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
```