

第八章 卤代烃

Halohydrocarbons

什么是卤代烃?

卤代烃 (**halohydrocarbons**) 是指烃分子中的**氢原子被卤原子**取代而生成的化合物。

卤代烃常用通式 **RX** 表示, 其中R为烃基, X为**氟、氯、溴、碘**原子。



目 录

- 一、卤代烃的结构、分类和命名**
- 二、物理性质及光谱性质**
- 三、化学性质**
- 四、亲核取代反应和消除反应机理**
- 五、不饱和卤代烃和芳香卤代烃**
- 六、卤代烃的制备**

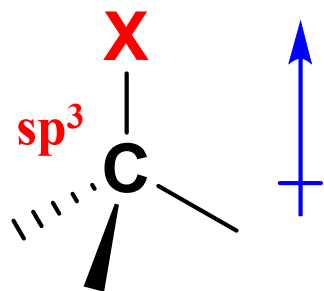
第八章 卤代烃

第一节

卤代烃的结构、分类和命名

一、卤代烃的结构

- 碳卤键（C - X键）中的碳原子为 sp^3 杂化，碳与卤素以 σ 键相连，碳卤键为极性共价键，成键电子对偏向卤素原子，碳原子带有部分正电荷，卤原子带有部分负电荷，偶极方向由碳原子指向卤原子。

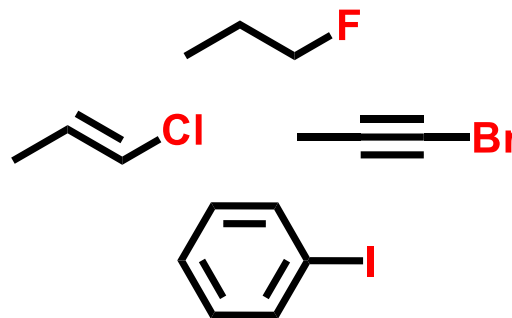


(X = F, Cl, Br, I)

二、卤代烃的分类

按烃基结构

- 饱和卤代烃
- 不饱和卤代烃
- 芳香卤代烃



按卤原子个数

- 一卤代烃 CH_3I
- 二卤代烃 CH_2Cl_2
- 多卤代烃 CHCl_3

按卤原子所连碳原子的类型

- 一级卤代烃 RCH_2X 伯卤代烷
- 二级卤代烃 R_2CHX 仲卤代烷
- 三级卤代烃 R_3CX 叔卤代烷

三、卤代烃的命名

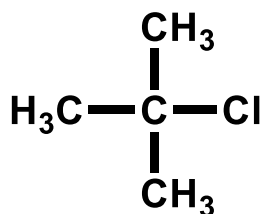
(一) 普通命名法

- 根据烃基和卤素的名称：“**卤（代）某烷**”或“**某基卤**”
- 卤代烃的英文名称是在烃基的英文名称后加上**fluoride**（氟化物）、**chloride**（氯化物）、**bromide**（溴化物）及**iodide**（碘化物）。



溴乙烷

ethyl bromide



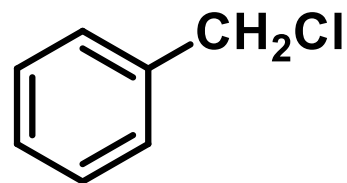
氯代叔丁烷

tert-butylchloride



三氯甲烷（氯仿）

chloroform



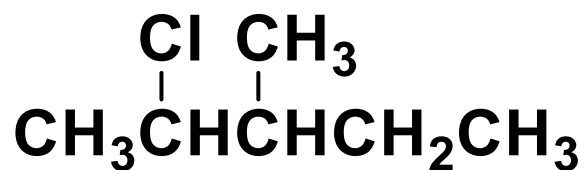
苄基氯

benzyl chloride

三、卤代烃的命名

(二) 系统命名法

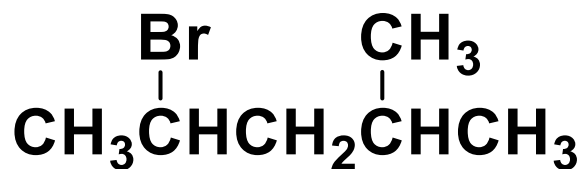
- 以烃为母体，按烃的命名原则对母体进行编号，把卤素作为取代基。
- 编号使取代基的位次最小；烷基和卤素相同编号时，优先考虑卤素；双键和卤素并存时，优先给双键以尽可能小的编号。
- 英文名，卤原子用词头fluoro（氟）、chloro（氯）、bromo（溴）、iodo（碘）。



2-氯-3-甲基戊烷

2-chloro-3-methylpentane

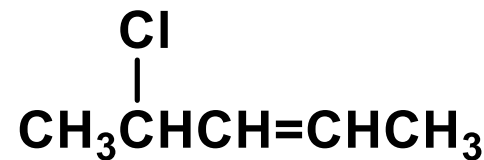
编号使取代基
的位次最小



2-溴-4-甲基戊烷

2-bromo-4-methylpentane

烷基和卤素相同编号
时，优先考虑卤素



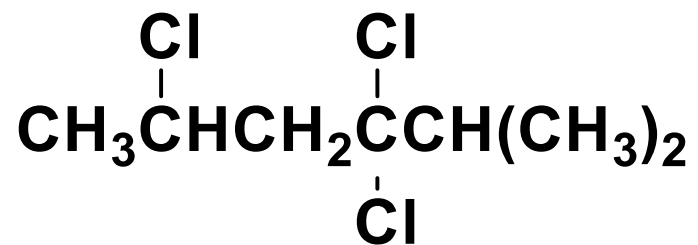
4-氯-戊-2-烯

4-chloro-pent-2-ene

双键和卤素并存时，
优先考虑双键

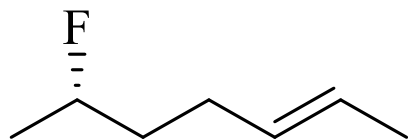
三、卤代烃的命名

(二) 系统命名法

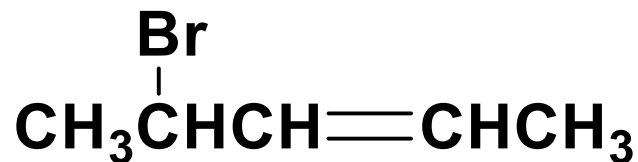


2,4,4-三氯-5-甲
基己烷

**2,4,4-trichloro-5-
methylhexane**

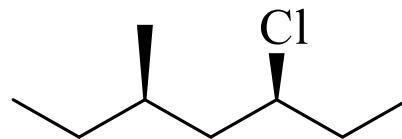


(2*E*,6*S*)-6-氟-庚-2-烯
(2*E*,6*S*)-6-fluoro-hept-2-ene



4-溴戊-2-烯

4-bromopent-2-ene



(3*S*,5*R*)-3-氯-5-甲基庚烷
(3*S*,5*R*)-3-chloro-5-methylheptane

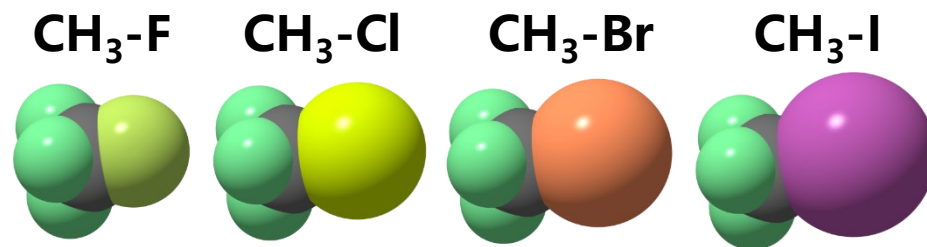
第八章 卤代烃

第二节

卤代烃的物理性质

第二节 卤代烃的物理性质

- 氯甲烷，氯乙烷，溴甲烷为气体，其余多为液体
- **沸点**：比同碳原子数的烷烃高（C-X键有极性）
- 卤素相同时，其沸点随烃基增大而增高
- 同分异构体中，**支链**↑，**b.p**↓
- **碳原子数相同的卤代烷沸点**： $R-I > R-Br > R-Cl$
- 外层电子云在外电场作用下发生形变（形变的大小直接与极化率相关）产生瞬时偶极（诱导偶极，induced dipole），从而增大了分子间的作用力。
- 可极化率 表示电子云发生形变的难易程度。
- 原子越容易极化，van der Waals 作用就越强。



第二节 卤代烃的物理性质

- **密度：**一氟代烃，一氯代烃密度小于1，其他均大于1，难溶于水，难燃或不燃。
- 同系列中，卤代烷的相对密度随碳原子数的升高而降低。
- **可燃性：**随X原子数目的升高而降低

常见卤代烃的沸点和密度

| 名称 | 结构式 | 沸点 (°C) | 密度(g•ml ⁻¹ , 20°C) |
|-----|------------------------------------|---------|-------------------------------|
| 氯甲烷 | CH ₃ Cl | -24.2 | 0.936 |
| 溴甲烷 | CH ₃ Br | 3.6 | 1.676 |
| 碘甲烷 | CH ₃ I | 42.4 | 2.279 |
| 氯乙烷 | CH ₃ CH ₂ Cl | 12.3 | 0.898 |
| 氯乙烯 | H ₂ C=CHCl | -14 | / |
| 氯苯 | C ₆ H ₅ Cl | 132 | 1.106 |

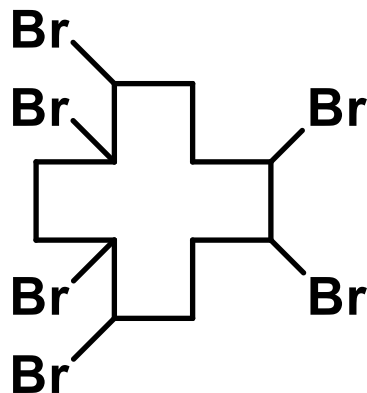
第二节 卤代烃的物理性质

卤代阻燃剂 (Halogenated Flame Retardants, HFRs)

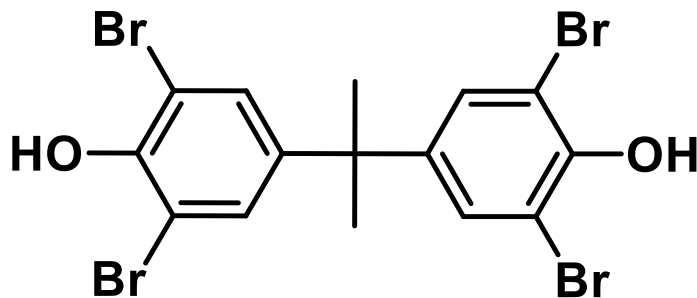
- 当今世界上使用最为广泛的阻燃剂之一
- 燃烧过程中产生有毒有腐蚀性气体，危害环境

代表性卤代阻燃剂：

六溴环十二烷



四溴双酚A (TBA 或 TBBPA)



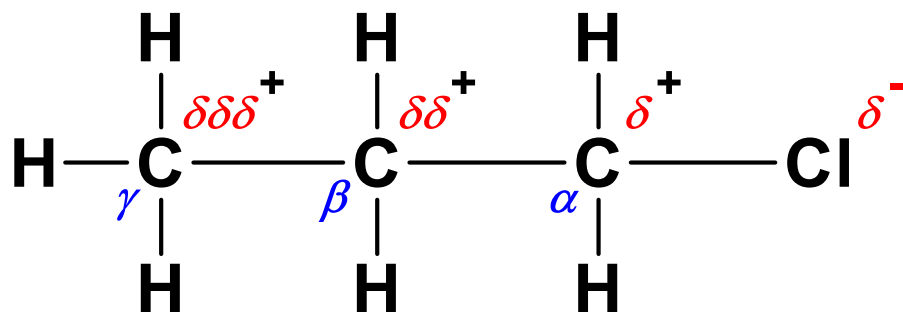
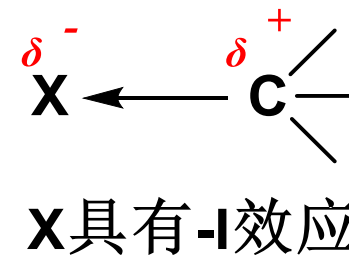
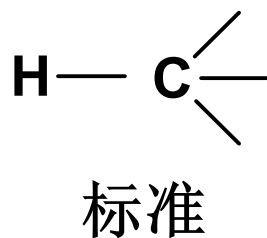
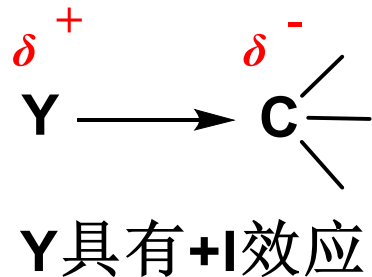
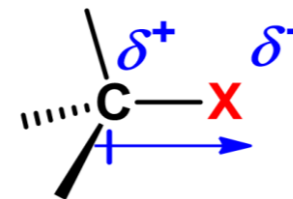
第八章 卤代烃

第三节

卤代烃的化学性质

第三节 卤代烃的化学性质

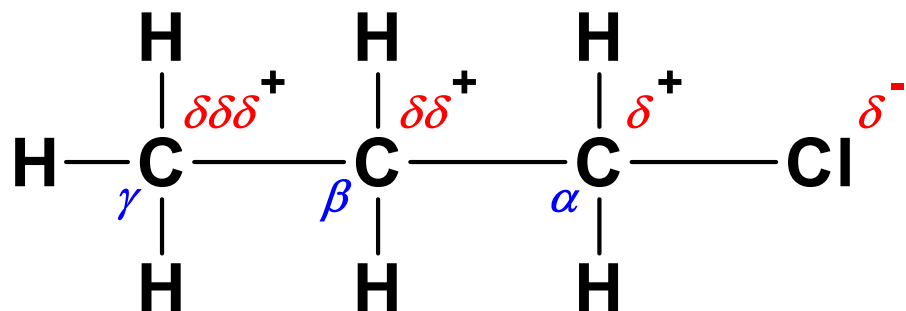
- 卤代烷中所有的键都是 σ 键，碳原子为 sp^3 杂化， $C-X$ 共价键为极性键。
- 由于成键原子的电负性不同，而使整个分子的电子云沿碳链向某一方向偏移的现象称为**诱导效应 (inductive effect)**。



一般跨越**三根单键**后基本消失

第三节 卤代烃的化学性质

- 由于卤素的吸电子作用，使得 α 碳原子带有部分正电荷，这就使得其容易受亲核试剂的进攻。



一般跨越**三根单键**后基本消失

一、亲核取代反应

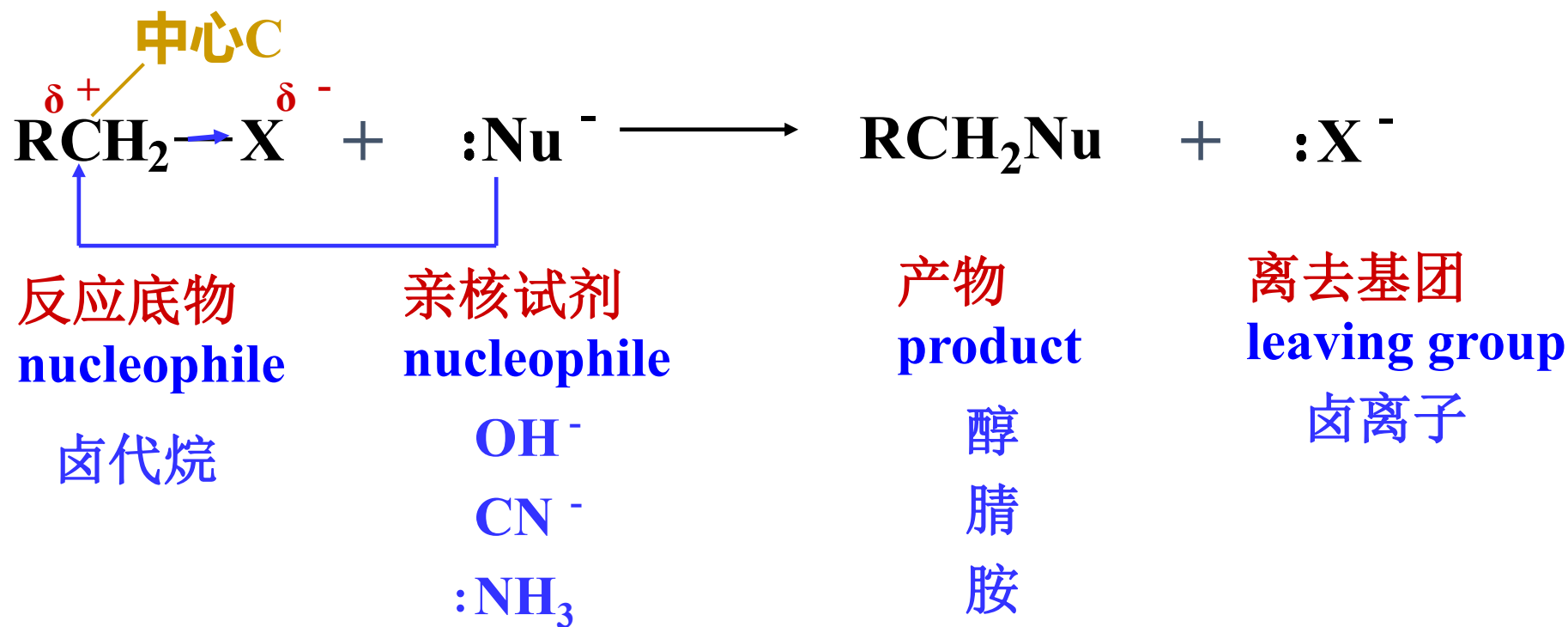
二、消除反应

三、与金属的反应

四、还原反应

一、卤代烃的亲核取代反应

(一) 亲核取代反应和亲核试剂

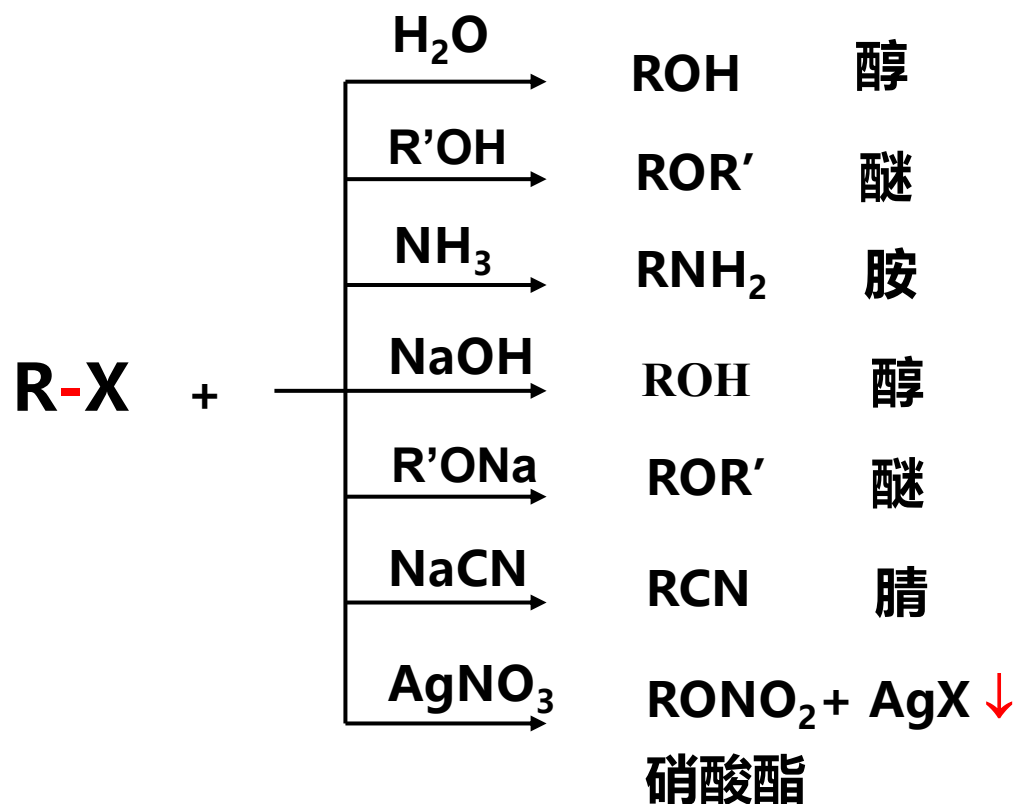


断键 易→难: $\text{C-I} > \text{C-Br} > \text{C-Cl}$

一、卤代烃的亲核取代反应

亲核试剂：具有未共用电子对的中性分子 (Nu:) 或者带有负电荷离子 (Nu^-)

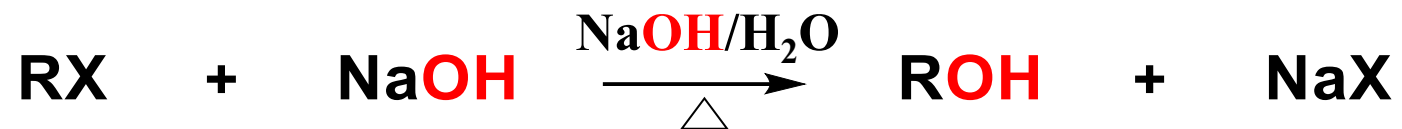
常见亲核试剂： OH^- 、 CH_3O^- 、 SH^- 、 X^- 、 CN^- ； H_2O 、 NH_3 、 ROH 等。



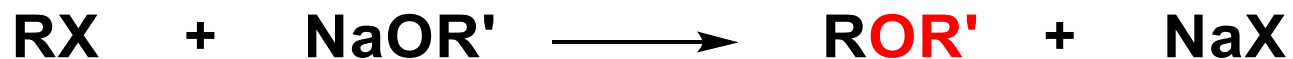
一、卤代烃的亲核取代反应

(二) 常见的亲核取代反应

1. **被羟基取代** 卤代烷与氢氧化钠（或氢氧化钾）水溶液共热，卤原子被羟基取代生成醇，也称为卤代烷的**水解反应**（hydrolysis reaction）。



2. **被烷氧基取代** 卤代烷与醇钠反应，卤原子被烷氧基（**RO—**，alkoxy group）取代，生成相应的醚。这是合成混合醚的常用方法，亦称**威廉姆森**（**Williamson**）醚合成法。



一、卤代烃的亲核取代反应

(二) 常见的亲核取代反应

3. 与CN⁻反应

- 卤代烃与氰化钠（钾）反应，卤原子被氰基（-CN）取代生成腈。



4. 与硝酸银醇溶液反应

- 卤代烷与硝酸银的醇溶液反应生成卤化银沉淀和硝酸酯，此反应可用于鉴别卤代烃。



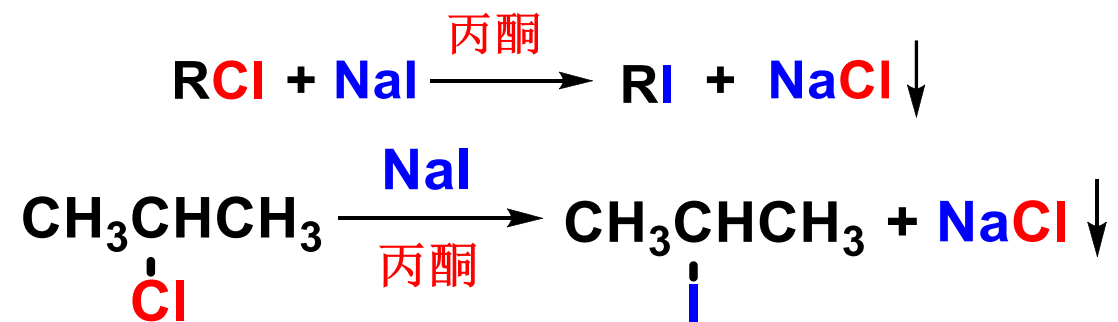
反应活性: 苄基型、烯丙型、 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

一、卤代烃的亲核取代反应

(二) 常见的亲核取代反应

5. 与其他卤素交换反应

- 氯（溴）代烃在无水丙酮中与碘化钠反应，碘原子取代了氯（溴）原子生成相应的碘代烃。称**卤素交换反应**。



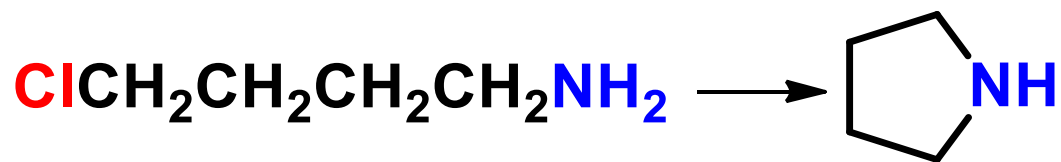
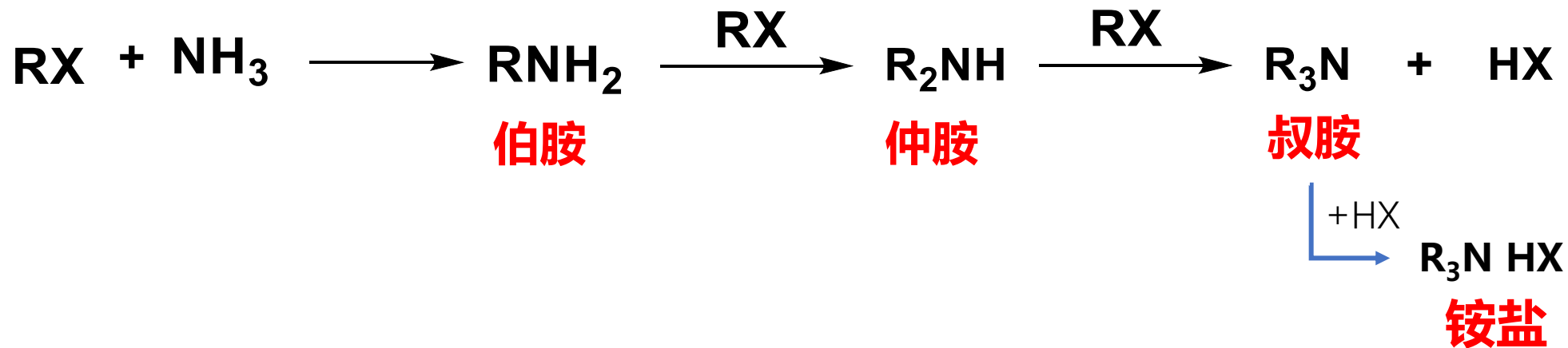
- 反应动力：**氯（溴）化钠在丙酮中的溶解度比碘化钠小得多，易从无水丙酮中沉淀析出，从而打破平衡，使反应向生成碘代烷的方向移动。**

一、卤代烃的亲核取代反应

(二) 常见的亲核取代反应

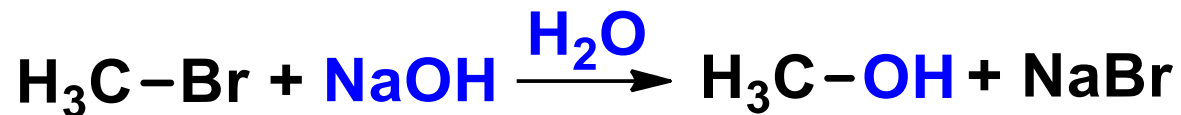
6. 氨（胺）解反应

- 卤原子被**氨基** ($-\text{NH}_2$) 取代, 生成有机**胺**。



一、卤代烃的亲核取代反应

(三) 卤代烃亲核取代反应机理



反应速率 = $k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$ k 为速率常数 双分子亲核取代反应 $\text{S}_{\text{N}}2$



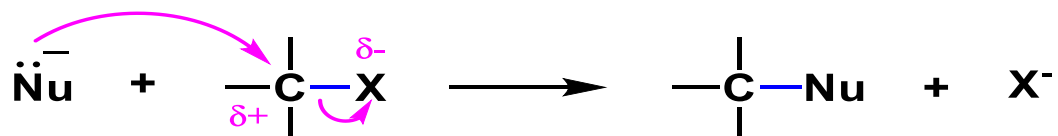
反应速率 = $k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$ 单双分子亲核取代反应 $\text{S}_{\text{N}}1$

双分子亲核取代机理和单分子亲核取代机理，分别用 $\text{S}_{\text{N}}2$ 和 $\text{S}_{\text{N}}1$ 表示。

一、卤代烃的亲核取代反应

(三) 卤代烃亲核取代反应机理

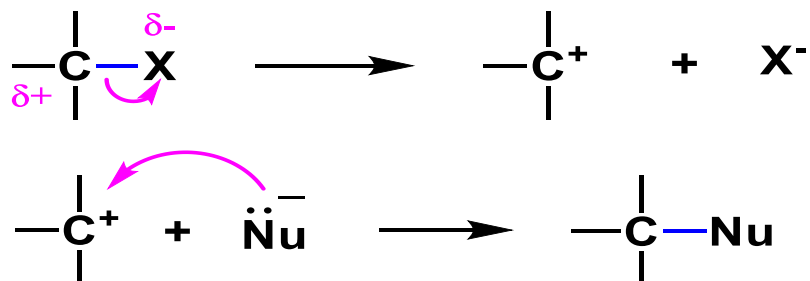
• 双分子亲核取代反应 (S_N2) (Nucleophilic Substitution, S_N)



- 动力学二级反应
- 双分子反应

反应过渡态能量高低影响反应活性

• 单分子亲核取代反应 (S_N1)



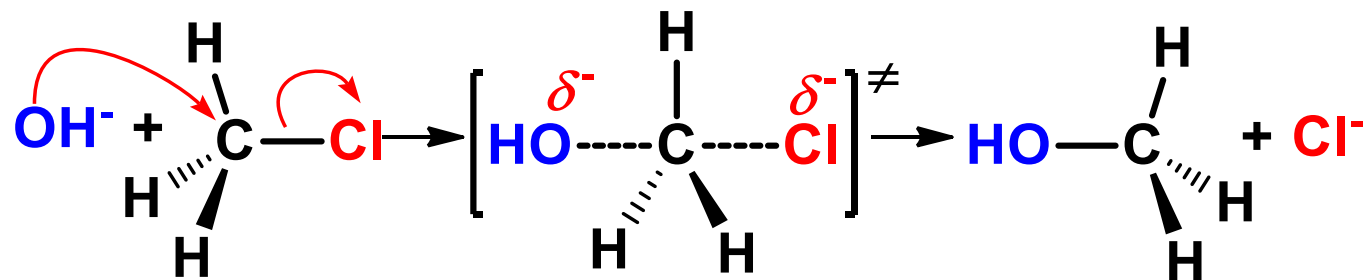
- 动力学一级反应
- 单分子反应

活性中间体能量高低影响反应活性

一、卤代烃的亲核取代反应

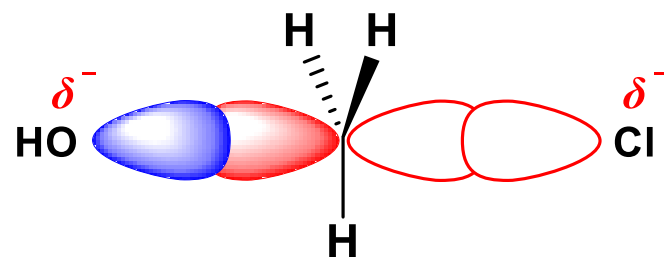
(三) 卤代烃亲核取代反应机理

1. 双分子亲核取代反应 S_N2



过渡态

$$v = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-] \quad \text{二级反应}$$



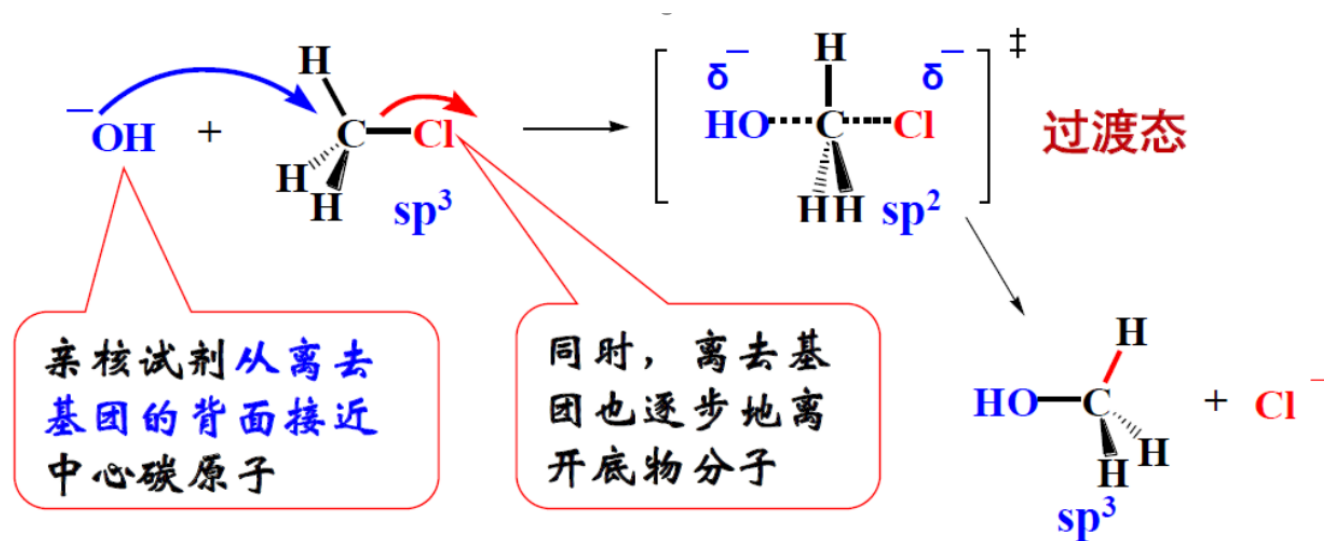
动力学研究表明：反应速率与底物浓度和试剂浓度同时相关。

一、卤代烃的亲核取代反应

(三) 卤代烃亲核取代反应机理

1. 双分子亲核取代反应 S_N2

亲核试剂背面进攻，中心碳原子构型完全翻转是 S_N2 反应非常重要的立体化学特征。这个现象是由**瓦尔登 (Walden)** 首先发现，因而被称为**瓦尔登转化**。



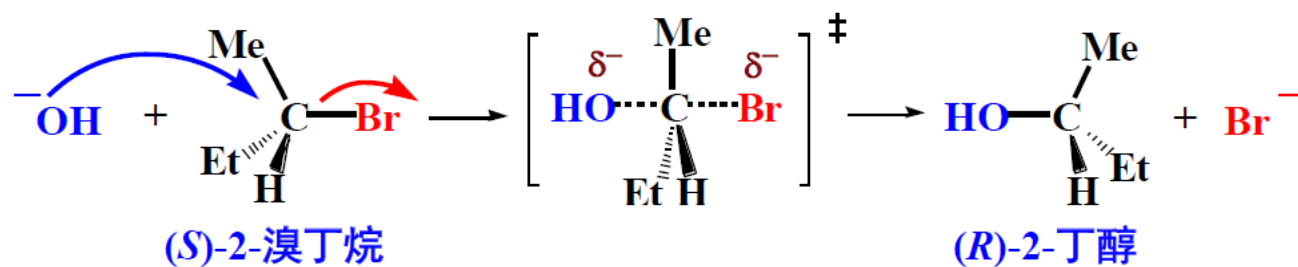
新键的形成与旧键的断裂同时发生

一、卤代烃的亲核取代反应

(三) 卤代烃亲核取代反应机理

1. 双分子亲核取代反应 S_N2

- 由于试剂从离去基团的背后进攻中心碳原子，所以产物可能发生构型翻转——**瓦尔登转化**

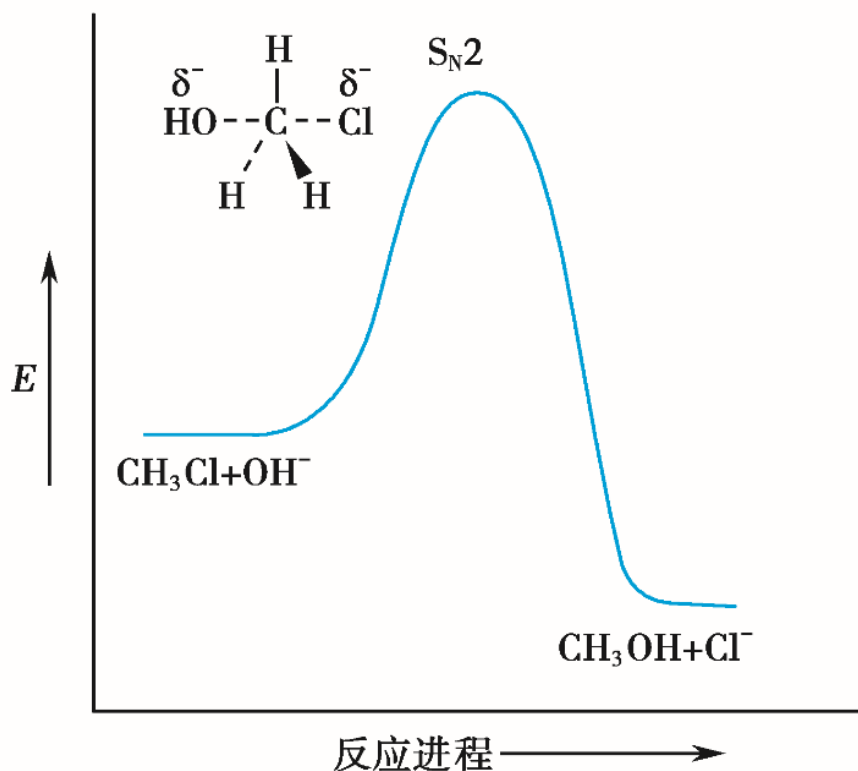


可以用于制备不同手性中心的化合物。

一、卤代烃的亲核取代反应

(三) 卤代烃亲核取代反应机理

1. 双分子亲核取代反应 S_N2



氯甲烷水解反应进程-能量图

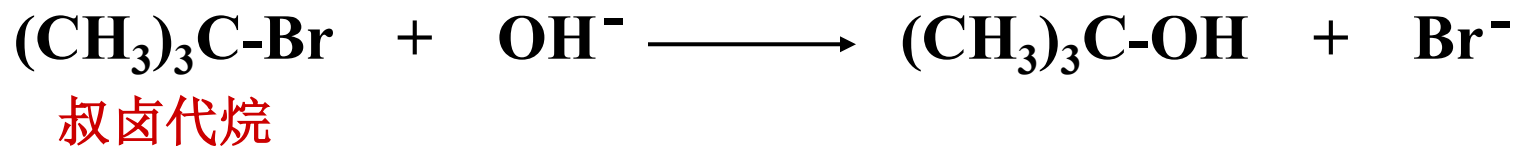
- S_N2 反应特点:**
- a. 一步完成, 无中间体生成
 - b. 反应速率与两个反应物浓度有关
 - c. 有可能发生构型转化
 - d. 空间位阻影响反应速率

即: $CH_3X > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ 卤烃

一、卤代烃的亲核取代反应

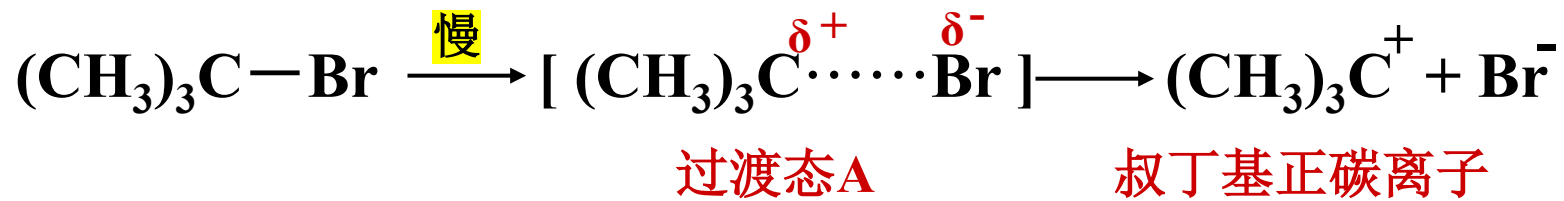
(三) 卤代烃亲核取代反应机理

2. 单分子亲核取代反应 S_N1

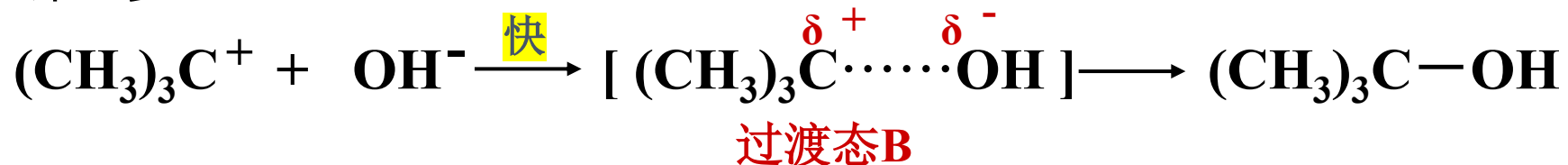


根据实验结果，认为反应分两步进行：

第一步：



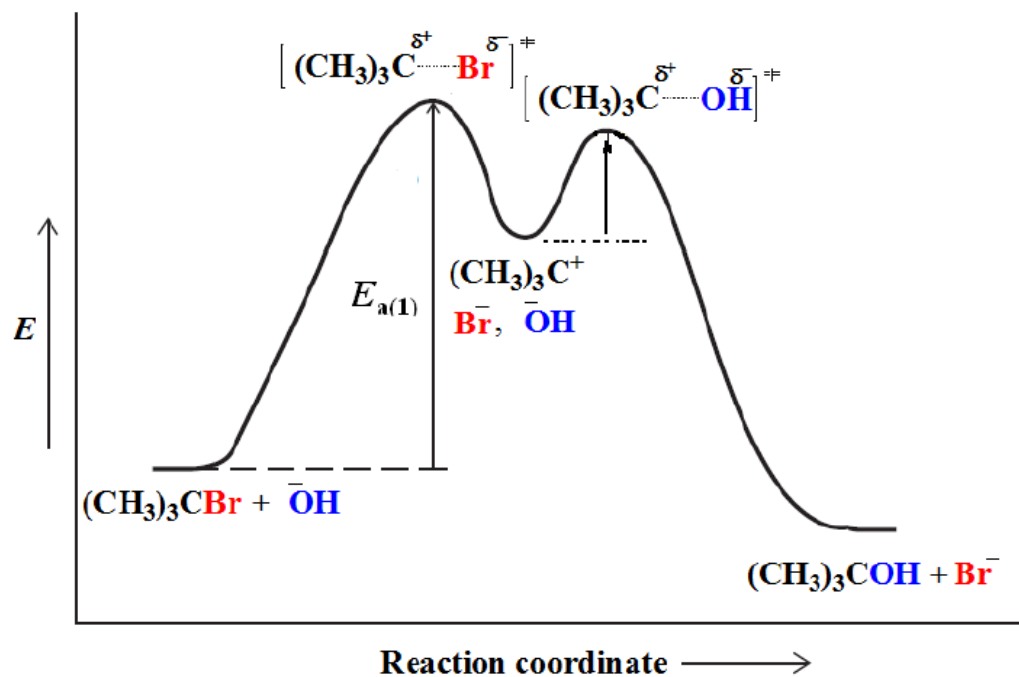
第二步：



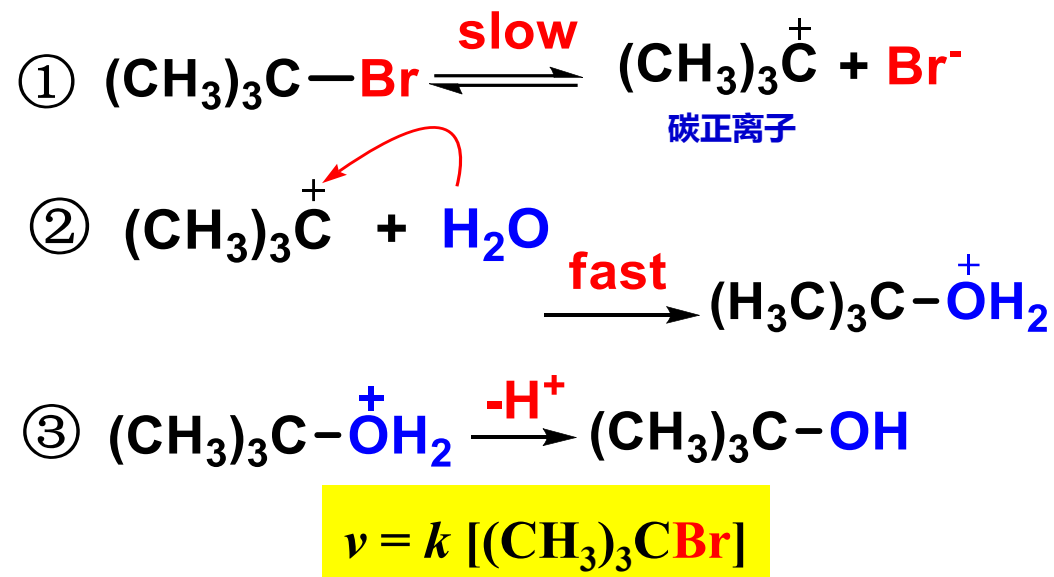
一、卤代烃的亲核取代反应

(三) 卤代烃亲核取代反应机理

2. 单分子亲核取代反应 S_N1



叔丁基溴水解反应能量图



- 反应速率只和叔丁基溴浓度有关系，是一级反应。

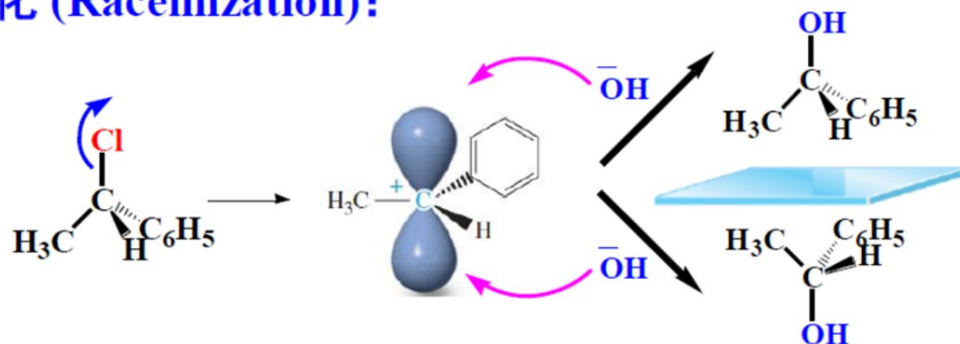
一、卤代烃的亲核取代反应

(三) 卤代烃亲核取代反应机理

2. 单分子亲核取代反应 S_N1

单分子亲核取代反应的立体化学

外消旋化 (Racemization):



碳正离子越稳定，消旋化程度越大

S_N1 反应特点:

- a. 二步完成，形成中间体
- b. 反应速率与卤代烃浓度有关
- c. 有可能发生消旋现象
- d. 碳正离子稳定性决定 反应速率 v

即 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3X$

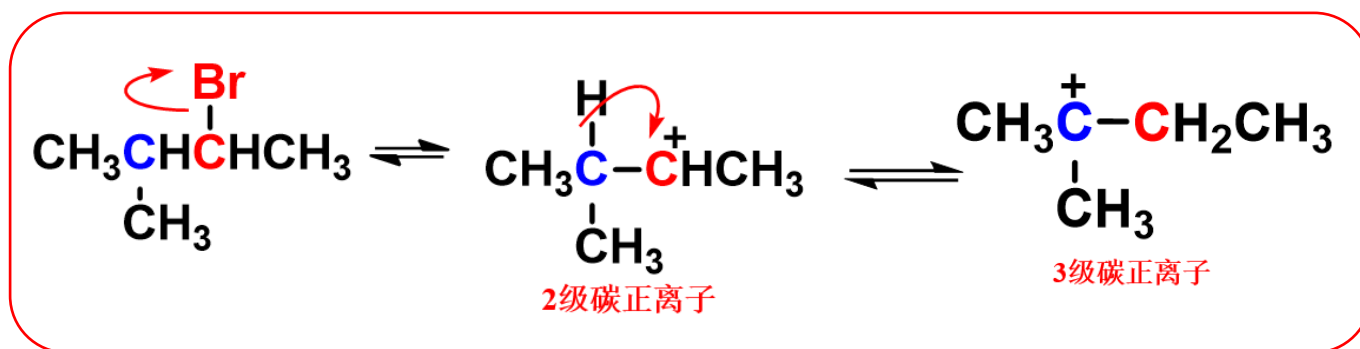
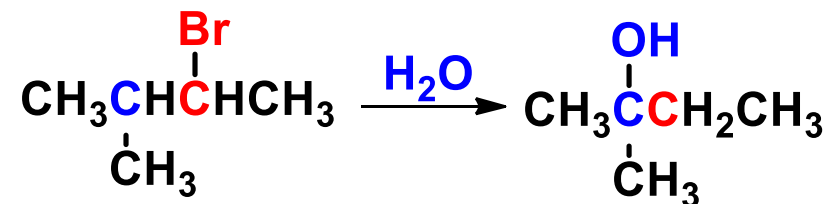
在 S_N1 反应中，卤代烷首先生成平面型的碳正离子，然后试剂从平面的两侧机会均等地进攻中心碳原子，产物将是一对外消旋体。

一、卤代烃的亲核取代反应

(三) 卤代烃亲核取代反应机理

2. 单分子亲核取代反应 S_N1

S_N1 反应中的重排 (Rearrangement)



一、亲核取代反应机理

S_N2 和 S_N1 反应的特点

S_N2 :

- a. 反应连续进行, 无中间体生成
- b. 反应速率与卤代烷及亲核试剂的浓度成正比
- c. 在决定反应速率的这一步骤中, 发生共价键变化的有2种分子
- d. 反应前后分子构型发生翻转
- e. 空间位阻决定反应速率

S_N1 :

- a. 分步完成, 有中间体生成
- b. 反应速率取决于卤代烃的浓度
- c. 在决定反应速率的这一步骤中, 发生共价键变化的只有1种分子
- d. 有可能发生消旋现象
- e. 碳正离子稳定性决定反应速率, 常伴有重排产物

一、卤代烃的亲核取代反应

(四) 卤代烃亲核取代反应的影响因素

- 亲核取代反应按 S_N1 还是 S_N2 机理进行的影响因素：
 1. 卤代烷中烷基的结构
 2. 亲核试剂的性质
 3. 溶剂的性质
 4. 离去基团 (X) 的性质等

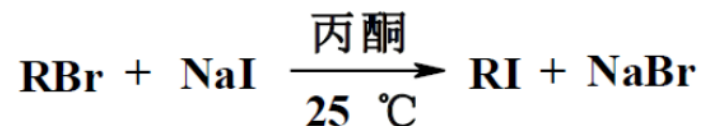
一、卤代烃的亲核取代反应

(四) 卤代烃亲核取代反应的影响因素

1. 卤代烷结构的影响

S_N1 与 S_N2 同时存在、相互竞争

烃基结构 (3° , 2° , 1°)



| 卤代烷 | CH_3Br | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ | $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ | $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ |
|-------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| S_N2 相对速度 | 145 | 1 | 0.0078 | <0.00051 |
| S_N1 相对速度 | 0.0034 | 0.013 | 0.023 | 100 |

S_N1 : $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\text{X}$ (碳正离子稳定性)

S_N2 : $\text{CH}_3\text{X} > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ 卤烃 (空间位阻, α -碳上取代基团)

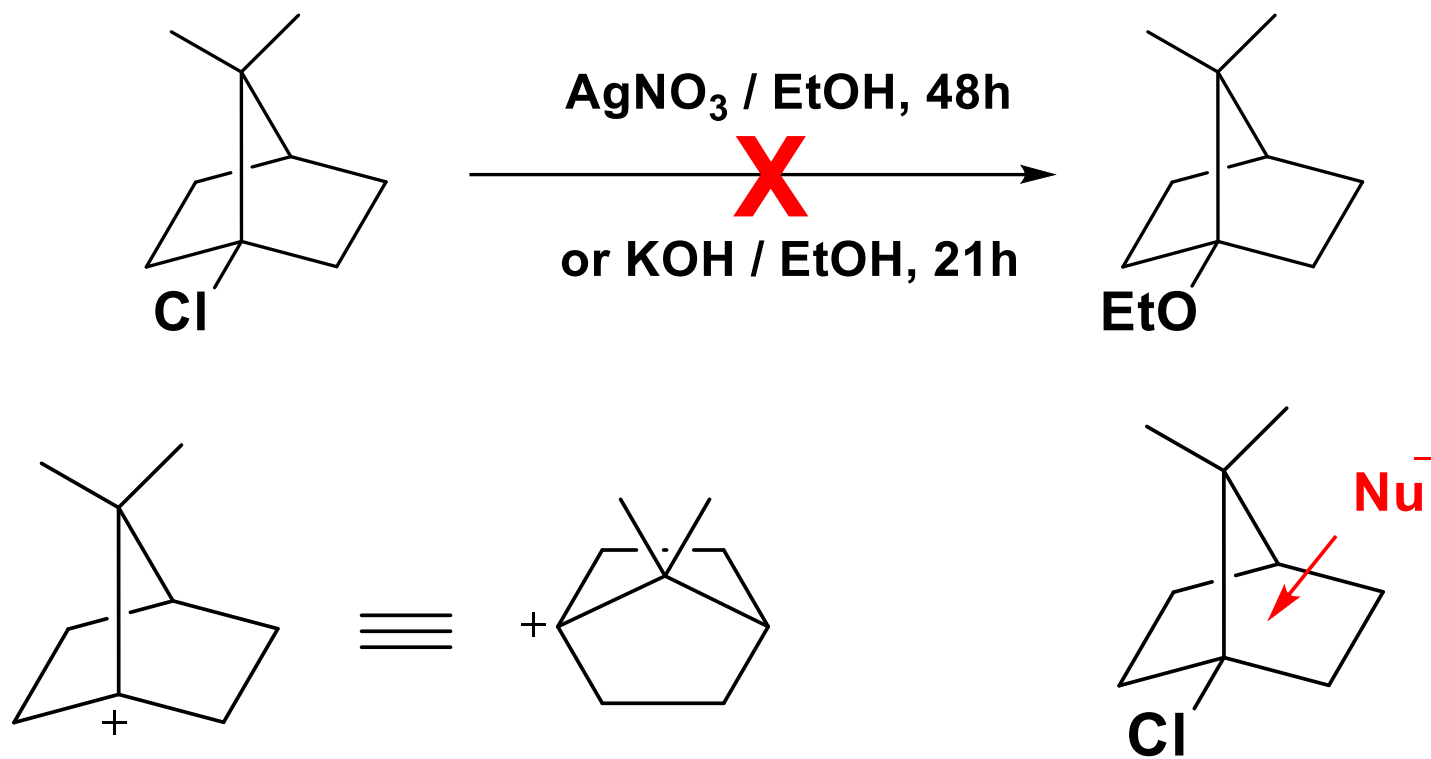
3° 卤烃以 S_N1 为主, 1° 卤烃倾向于 S_N2 为主, 2° 卤烃兼而有之。

一、卤代烃的亲核取代反应

(四) 卤代烃亲核取代反应的影响因素

1. 卤代烷结构的影响

卤原子连在桥头的桥环化合物无论按 S_N1 ，还是 S_N2 机理，都难以发生取代反应。



很难形成桥头碳正离子

Nu 进攻中心桥头碳原子受阻

一、卤代烃的亲核取代反应

(四) 卤代烃亲核取代反应的影响因素

2. 亲核试剂 (Nucleophile)

在 S_N1 反应中，亲核试剂的浓度和亲核性的强弱，对反应影响不大。

在 S_N2 反应中，亲核试剂的浓度和亲核性的强弱，对反应有较大影响。

亲核性和碱性之间的一般规律是：

① 中心原子为同种元素的亲核试剂，其亲核性和碱性的强弱是一致的。

亲核性： $RO^- > HO^- > PhO^- > RCOO^- > NO_3^- > ROH > H_2O$

碱性： $RO^- > HO^- > PhO^- > RCOO^- > NO_3^- > ROH > H_2O$

亲核试剂浓度增大 { S_N2 速率加快
 S_N1 无影响

- 亲核能力增强，有利于 S_N2 反应；亲核能力减弱，有利于 S_N1 反应

一、卤代烃的亲核取代反应

(四) 卤代烃亲核取代反应的影响因素

2. 亲核试剂 (Nucleophile)

② 中心原子处于同一周期并具有相同电荷的亲核试剂，按周期表的位置从左到右，其亲核性和碱性的强弱都呈递减的变化趋势。



③ 对于中心原子处于同一族的亲核试剂，它们的亲核性和碱性强弱顺序受溶剂的影响较大。在质子溶剂中，它们的亲核性和碱性强弱顺序相反。

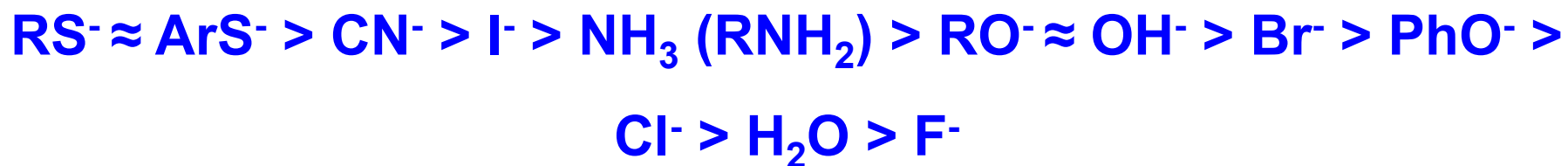


一、卤代烃的亲核取代反应

(四) 卤代烃亲核取代反应的影响因素

2. 亲核试剂 (Nucleophile)

在质子溶剂中，一些常用的亲核试剂的亲核能力的大致顺序为：



一、卤代烃的亲核取代反应

(四) 卤代烃亲核取代反应的影响因素

3. 溶剂的影响

- 极性溶剂和非极性溶剂：

- 石油醚，环己烷等为非极性溶剂； H_2O 、 CHCl_3 、丙酮， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 等为极性溶剂。

- 极性溶剂又可分为极性质子性溶剂和极性非质子溶剂。

- 质子性溶剂 (protic solvent)：含有 $-\text{OH}$ 或 $-\text{NH}_2$ ；如： H_2O 、 NH_3 和 ROH 等。

质子溶剂 (protic solvent) 质子溶剂是指结构中含有能够形成氢键，并快速交换的质子。如水、醇、羧酸、液氨、硫醇等。

非质子溶剂 (aprotic solvent) 非质子溶剂结构中的氢通常与碳原子相连，因而很难给出质子形成氢键。

一、卤代烃的亲核取代反应

(四) 卤代烃亲核取代反应的影响因素

3. 溶剂的影响

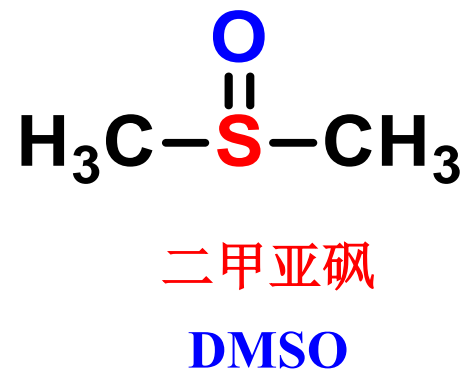
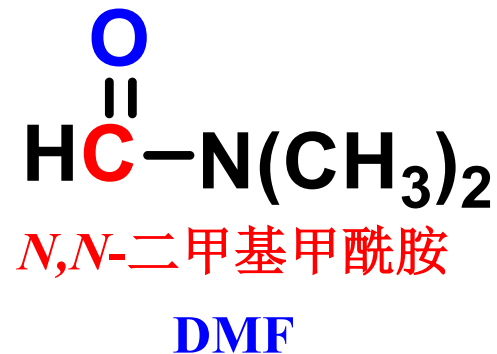
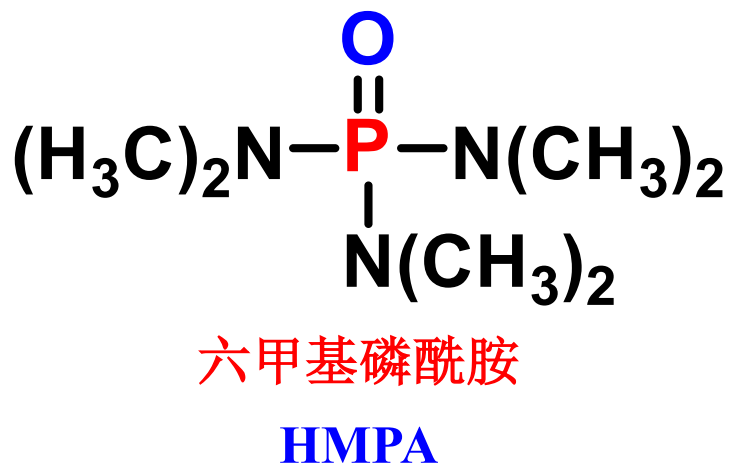
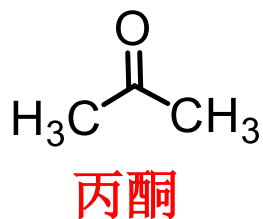
- 极性溶剂和非极性溶剂：
 - 石油醚, 环己烷等为非极性溶剂
 - H_2O 、 CHCl_3 、丙酮, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 等为极性溶剂。
- 极性溶剂又可分为极性质子性溶剂和极性非质子溶剂。
 - 质子性溶剂 (protic solvent) : 指结构中含有能够形成氢键, 并快速交换的质子。如水、醇、羧酸、液氨、硫醇等

一、卤代烃的亲核取代反应

(四) 卤代烃亲核取代反应的影响因素

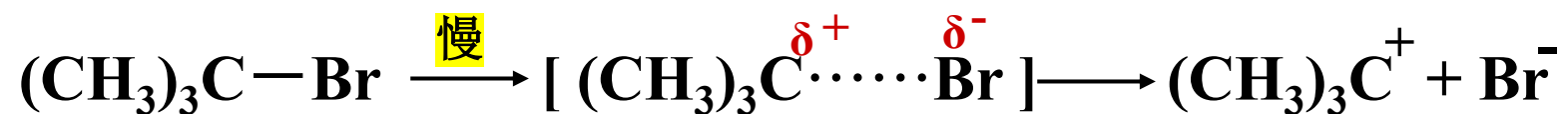
3. 溶剂的影响

极性非质子溶剂 (aprotic solvent)



溶剂极性大，有利于按S_N1机理进行。

对于S_N1反应：



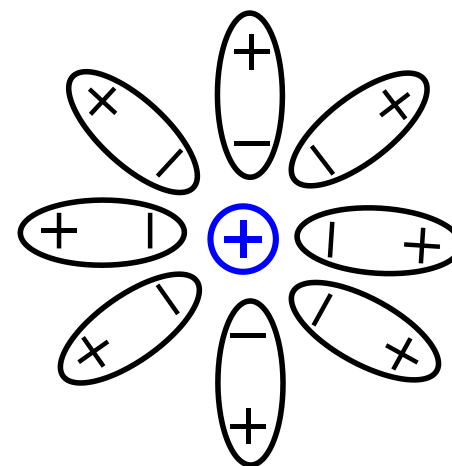
反应物

过渡态A

中间体

极性增加

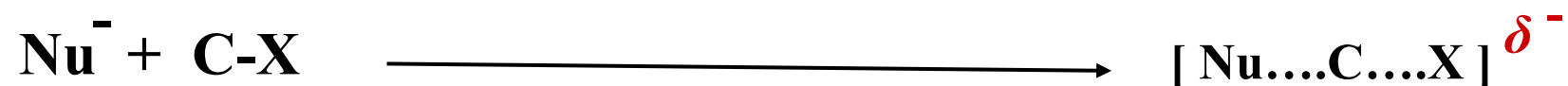
极性溶剂对它的稳定化作用比
反应物强，利于反应发生。



稳定碳正离子

溶剂极性大，有利于按S_N1机理进行。

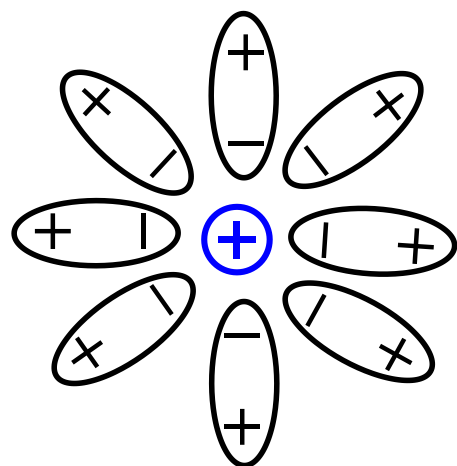
对于S_N2反应： 非极性溶剂，有利于按S_N2机理进行。



反应物

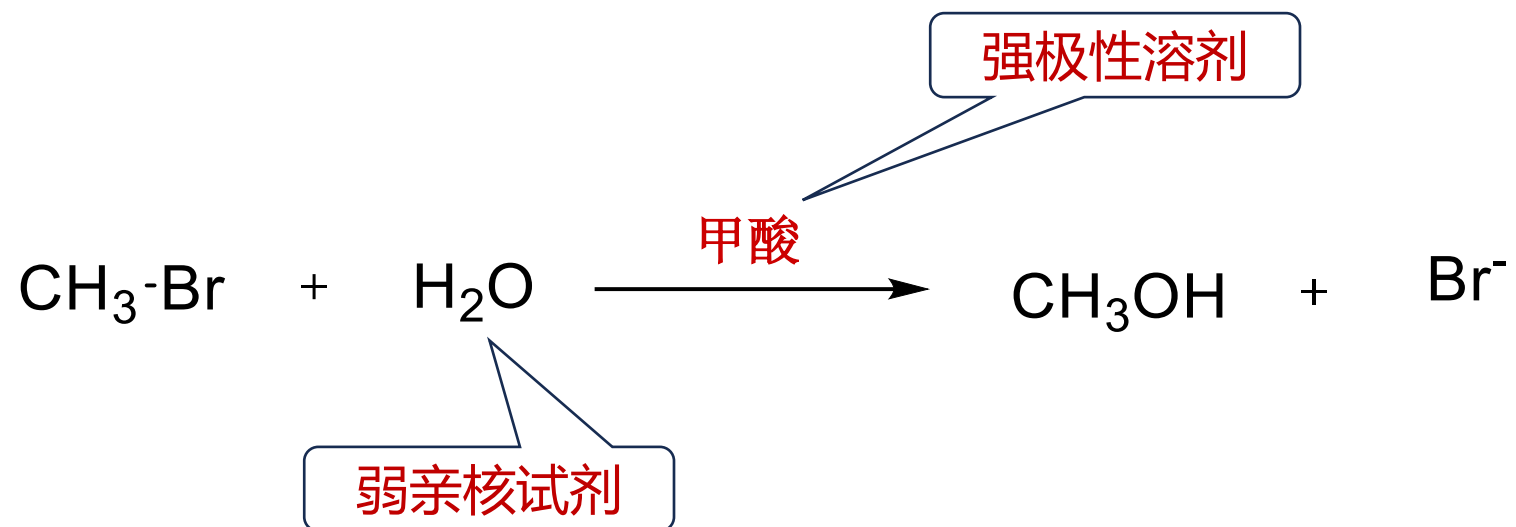
极性减小

过渡态



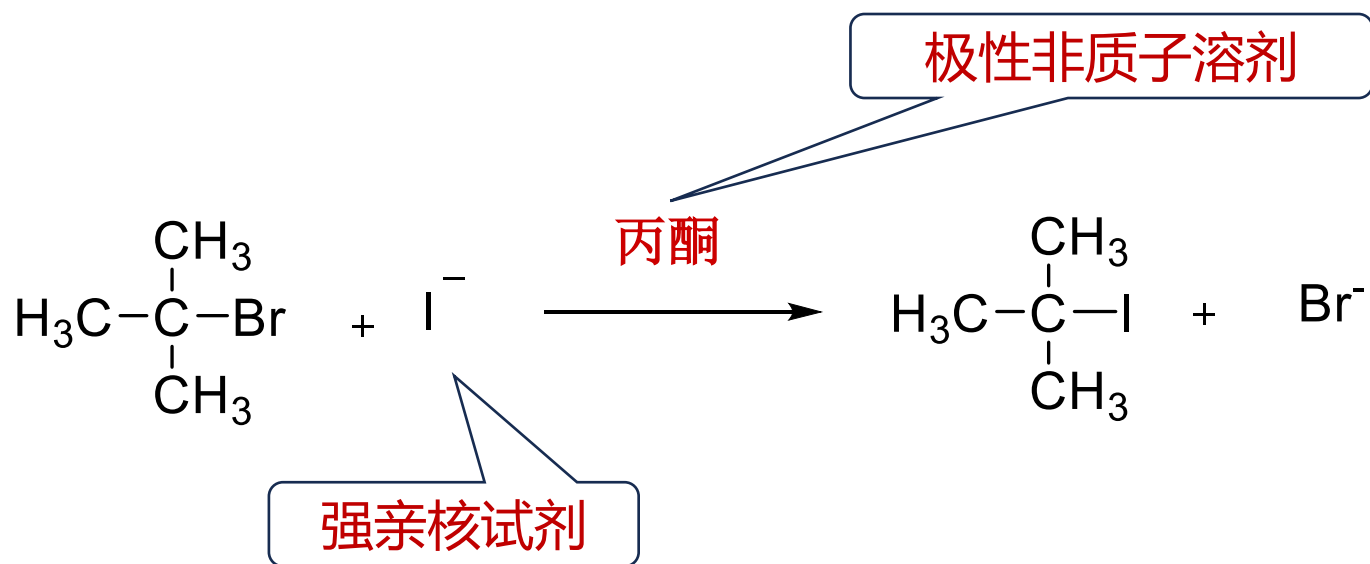
极性溶剂对它的稳定化作用，
比反应物差，不利于反应发生。

在一定条件下，伯卤代烷也按 S_N1 机制进行。



在一定条件下，叔卤代烷也按 S_N2 机制进行。

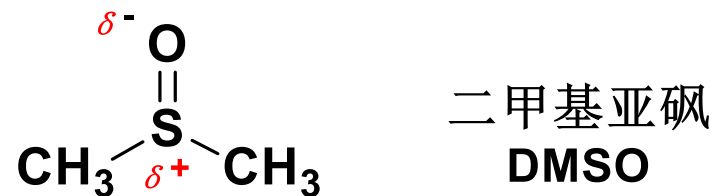
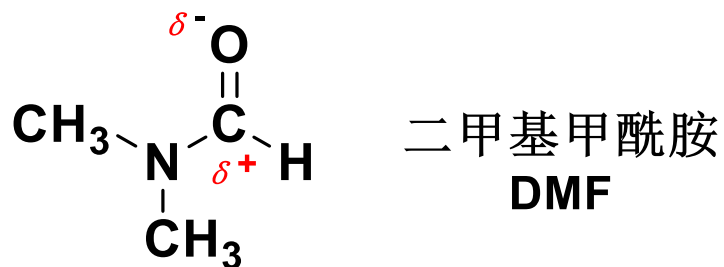
用极性非质子溶剂（如DMF，DMSO）代替极性质子溶剂，可以增加亲核试剂的亲核性，结果使 S_N2 反应速率大大加速。



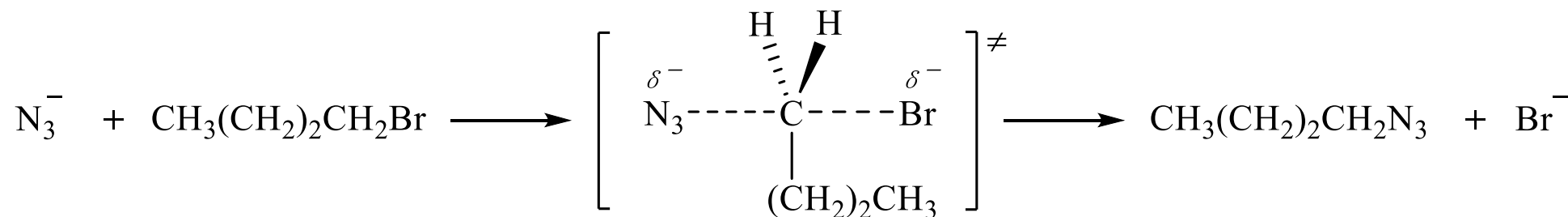
一、卤代烃的亲核取代反应

(四) 卤代烃亲核取代反应的影响因素

3. 溶剂的影响



极性非质子溶剂与质子溶剂相比有利于S_N2反应的进行



| 溶剂 | 甲醇 | 水 | DMSO | DMF | 乙腈 |
|------|----|-----|------|------|------|
| 相对速率 | 1 | 6.6 | 1300 | 2800 | 5000 |

质子溶剂能使解离出来的负离子溶剂化，对 S_N1 反应是有利的。一般负离子的体积越小、电荷越集中或碱性越强，与质子溶剂的氢键作用就越强，溶剂化程度就越高。

对于 S_N2 反应，质子溶剂的影响比较复杂，一方面有利于离去基团的解离，另一方面能通过氢键使亲核试剂 (Nu^-) 溶剂化，降低反应活性。

极性溶剂能促使卤代烷的碳卤键异裂生成碳正离子，因而有利于 S_N1 机制

一、卤代烃的亲核取代反应

(四) 卤代烃亲核取代反应的影响因素

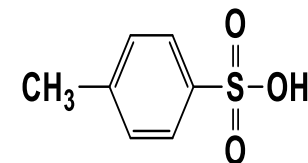
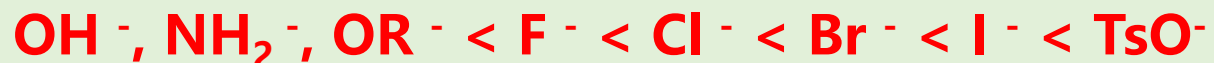
4. 离去基团的影响

- 碳卤键极化度越大，则卤素的离去倾向也越大，亲核取代反应速度就越快，对 S_N1 和 S_N2 一样。

卤原子离去倾向的大小顺序为：



- 离去基团离去后形成的负离子越稳定，负离子碱性越弱，则越易离去。中性分子比带负电荷的离子更易离去。



弱碱是好的离去基团 符合强碱制备弱碱的原理

本章作业

- 练习题8.5, 8.6, 8.8, 8.11, 8.12
- P205-207 习题2-6, 8-12
- 要求: 4月22 前发到信箱yjhx2024@163.com