



福州大学
FUZHOU UNIVERSITY



第八章 卤代烃

授课老师：沈杰

邮箱：ShenJie@fzu.edu.cn

福州大学旗山校区科技园7号楼216

有机化学(Organic Chemistry)



本章主要内容：

第一节 卤代烷烃

第二节 卤代烯烃

第三节 卤代芳烃

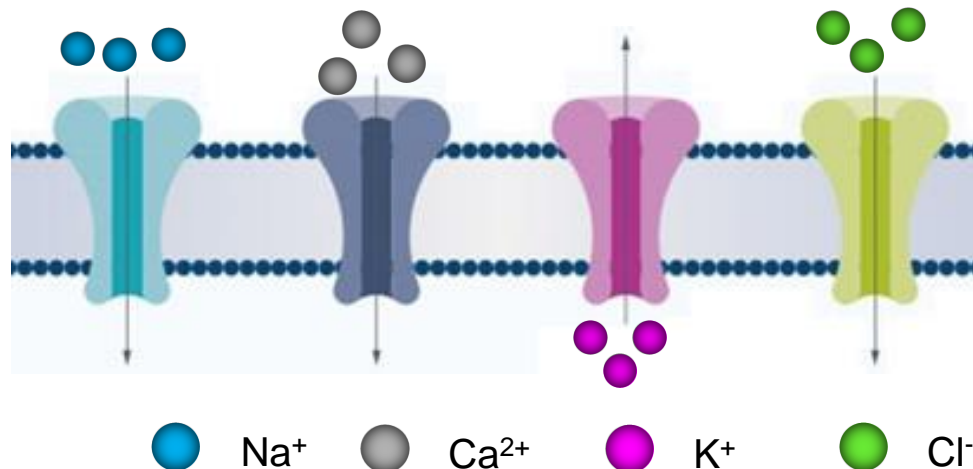
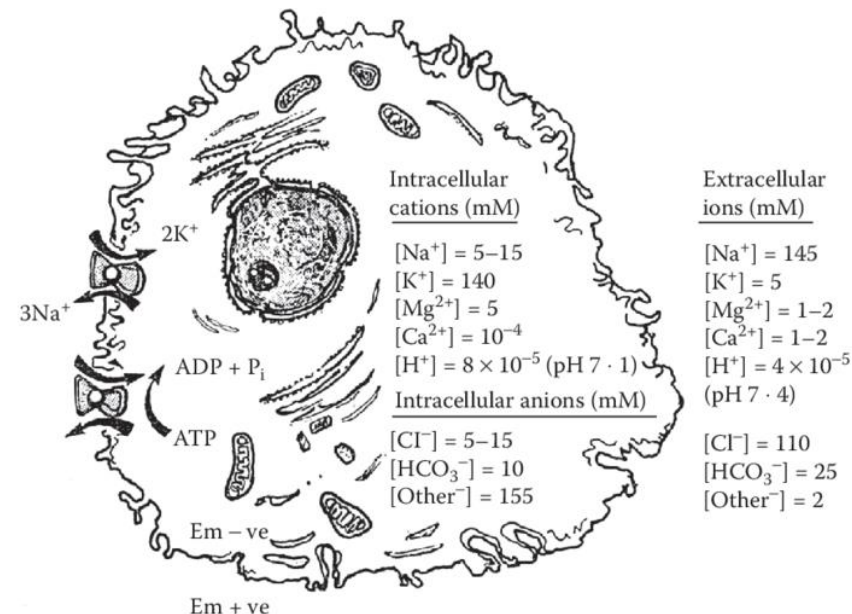
第四节 多卤代烃



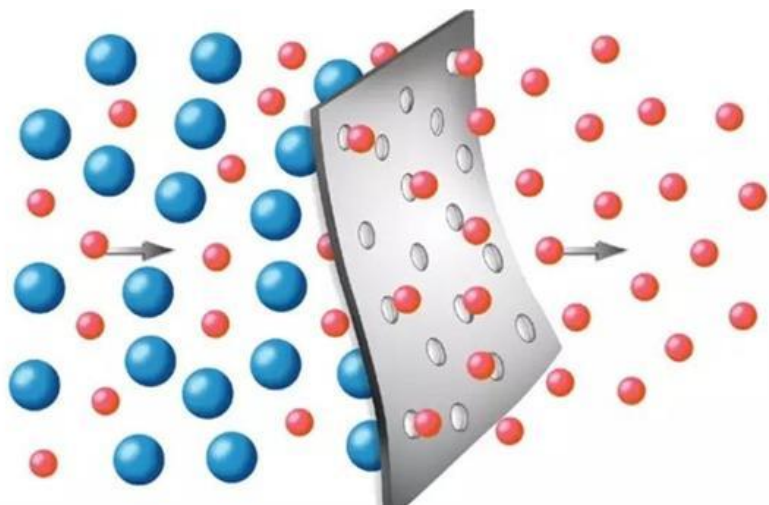
第一节 卤代烷烃

- 一、分类
- 二、命名
- 三、卤代烃的制备
- 四、卤代烃的物理性质
- 五、卤代烃的化学性质 ✖
- 六、亲核取代反应机理 ▲ ✖
- 七、消除反应机理 ▲

人工离子通道的构筑及功能化应用



离子通道蛋白



高效离子分离膜

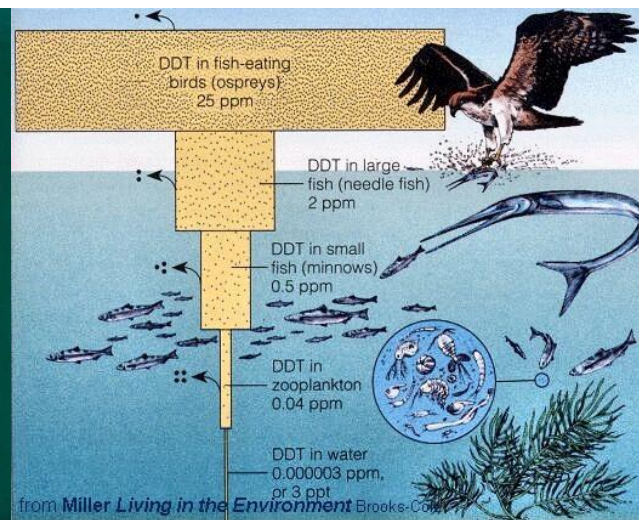
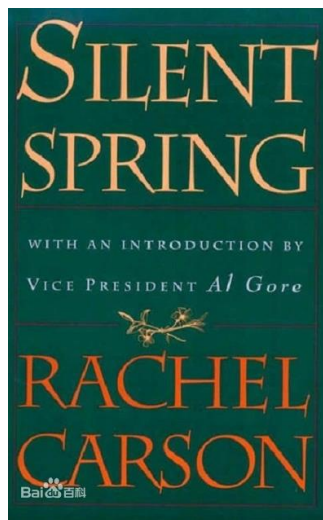


抗癌新药

生活中的卤代烃



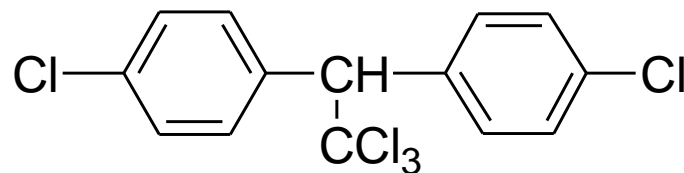
米勒（诺贝尔医学或生理学奖）



DDT 食物链富集



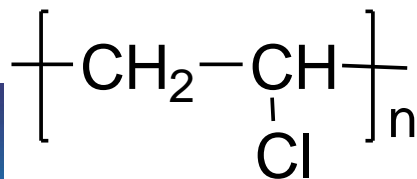
DDT VS 疟疾



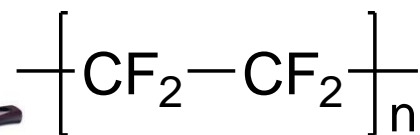
双对氯苯基三氯乙烷（DDT）

错的不是DDT，而是使用它的人和方式。

生活中的卤代烃



聚氯乙烯



聚四氟乙烯

卤代烃：烃分子中的氢原子被卤素原子取代后的化合物

卤代烃的通式为(Ar)R-X，其中X代表卤素原子，包括**氟(F)**、**氯(Cl)**、**溴(Br)**、**碘(I)**

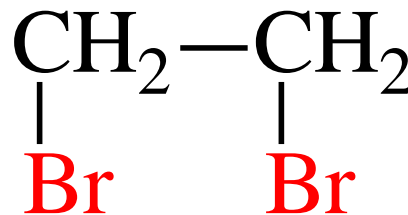
卤代烷在有机合成中起承上启下的纽带作用，是原料和目标化合物之间的**重要桥梁**



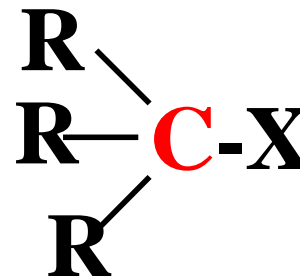
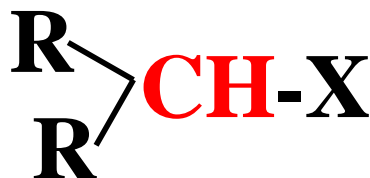
第一节 卤代烷烃

一、分类

■按卤原子个数分类：单卤代烃、二卤代烃、多卤代烃



■按卤素所连碳原子的结构分类：一级卤代烃、二级卤代烃、三级卤代烃

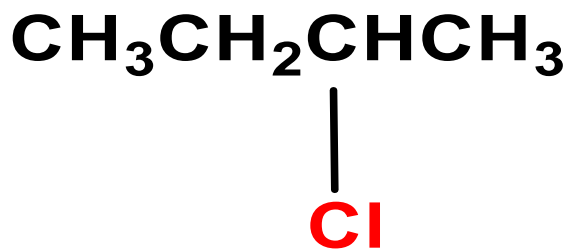




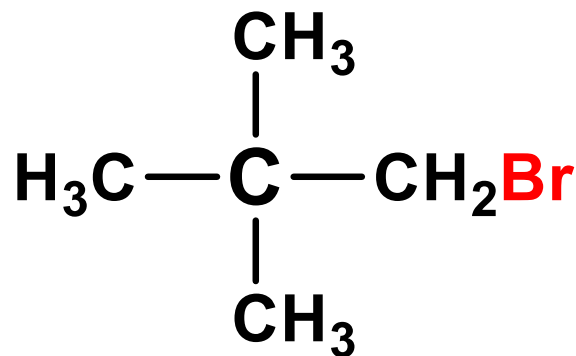
二、命名

- 卤代烃不作为母体化合物
- 卤原子在命名时始终作为取代基

1. 习惯命名法 卤代烷烃看做是烷基和卤素的结合，称为某烷基卤（适合 $C \leq 5$ ）



仲丁基氯

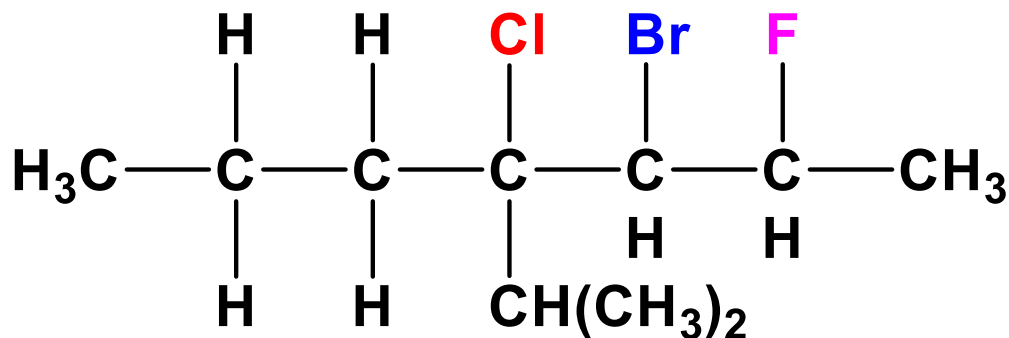
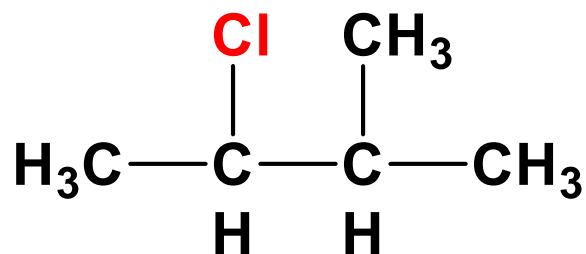


新戊基溴



二、命名：系统命名法

卤原子作为取代基，按最低系列原则确定其编号。当卤素和烷基有相同编号时，使烷基编号较小。



2-甲基-3-氯丁烷

4-异丙基-2-氟-4-氯-3-溴庚烷



三、卤代烃的制备

1. 烷烃卤化
2. 不饱和烃与 X_2 、 HX 的加成
3. 环烷烃与 HX ， X_2 的加成
4. 从醇制备



常用的卤化试剂： HX , PX_3 , PX_5 , $SOCl_2$ （亚硫酰氯）



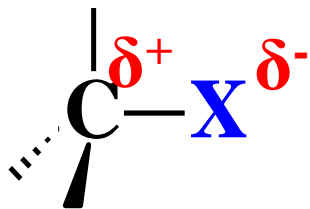
四、卤代烃的物理性质

- **物态：** CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 为气态，其余为液体
- **沸点：** 一元卤代烃随着碳原子数增加，沸点升高。烃基相同时，碘代化合物沸点最高。分子的极性越大，偶极—偶极相互作用也大，沸点升高
- **溶解度：** 卤代烃不溶于水
- **密度：** 只有一氯代烃、一氟代烃比水轻。

五、卤代烃的化学性质



	C—Cl	C—Br	C—I
键长	176	194	214 pm
键能	338.9	284.5	217.6 kJ/mol



C-X键的断裂

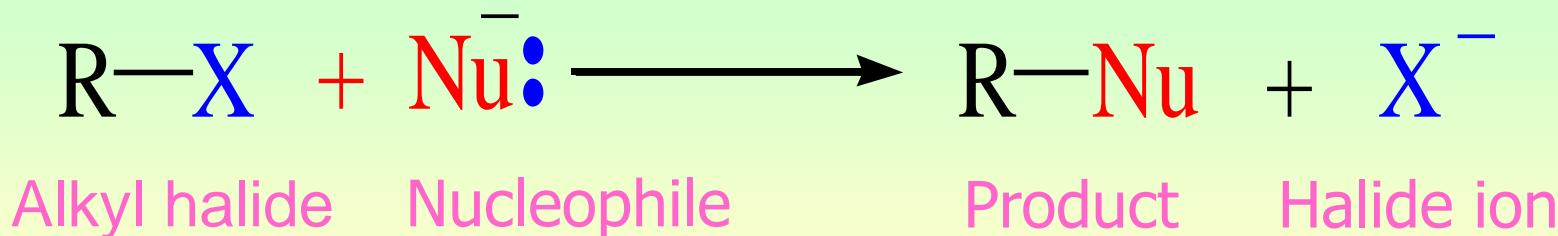
其化学性质是由于官能团卤素的存在而引起的



(一) 亲核取代反应 (Nucleophilic Substitution)

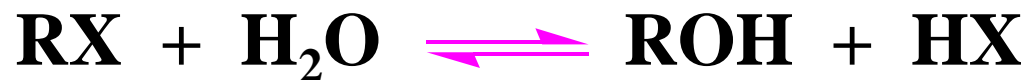
■ **亲核试剂 (Nucleophile):** 卤素一般易被 RO^- , OH^- , CN^- 等负离子或 ROH , H_2O , NH_3 等具有未共用电子对的分子取代, 因这些试剂具有向带正电的原子亲近的性质, 称为亲核试剂, 一般用 Nu: 或 Nu^- 表示

■ **亲核取代反应:** 由亲核试剂进攻而引起的取代反应, 以 S_N 表示

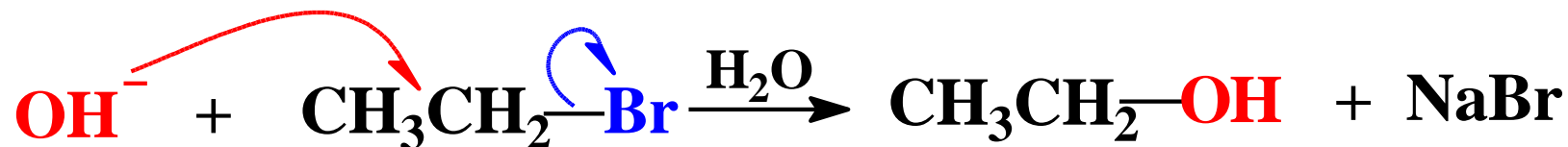




1. 水解反应 (Hydrolysis):



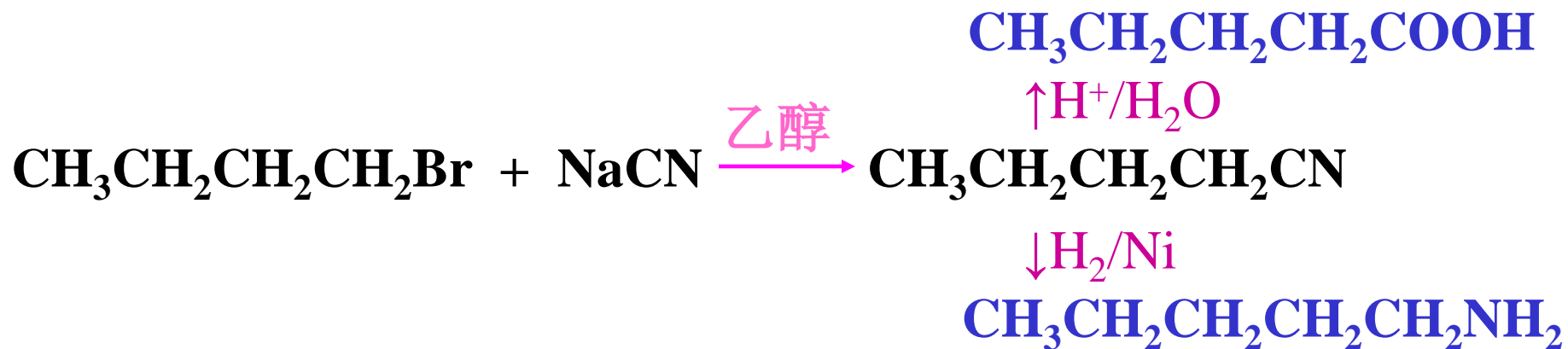
卤代烷在强碱水溶液中共热制备醇:



一般情况下, $\text{ROH} \rightarrow \text{RX}$



2. 与 NaCN 反应制备腈:



3. 与 NH_3 反应制备胺:





4. 与 R₃ONa 作用：即 Williamson 反应制备醚



伯卤代烷

5. 与 AgNO₃ 反应：AgNO₃ 的醇溶液 AgX 沉淀



反应活性：RI > RBr > RCl



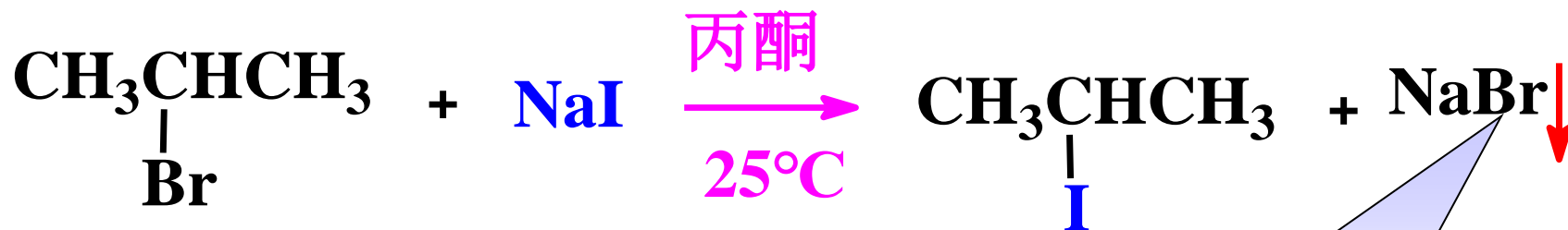
伯卤代烷需加热

该反应用于鉴定卤代烷



6. 与NaI/丙酮溶液反应

氯代烷、溴代烷与碘化钠反应

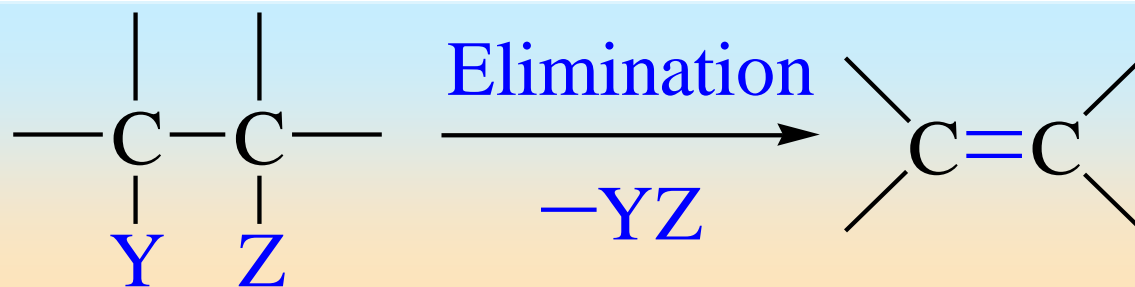


在丙酮中不溶，析出





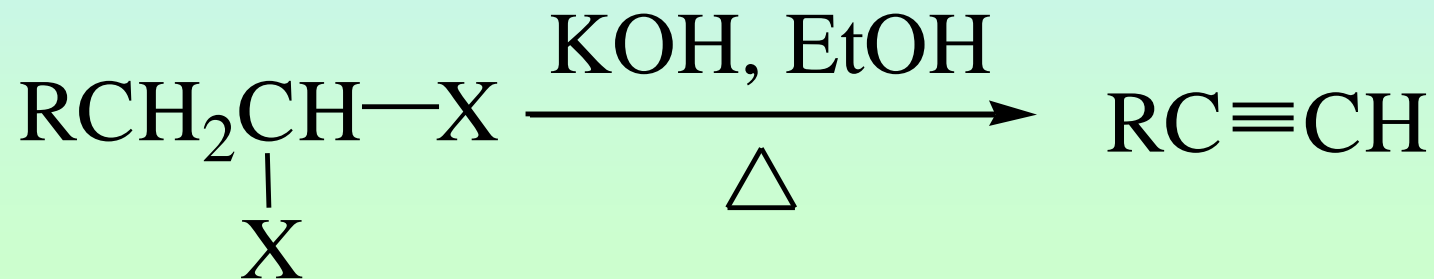
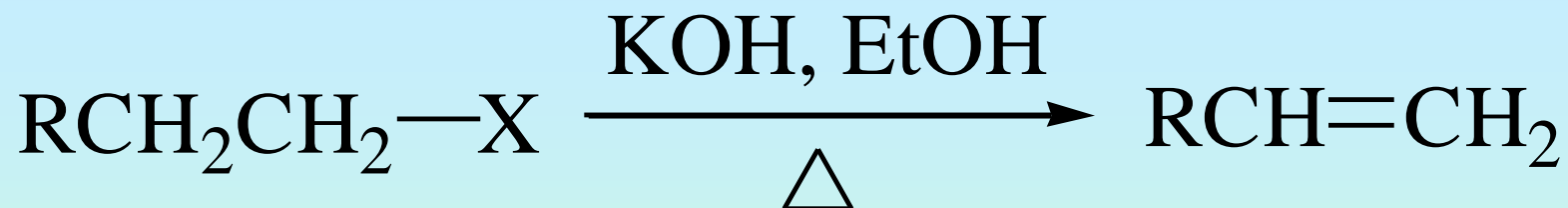
(二) 消除反应 (Elimination)



从分子中失去一个简单分子而形成不饱和键反应称为消除反应，用**E**表示，也称**β**消除



1. 脱卤化氢



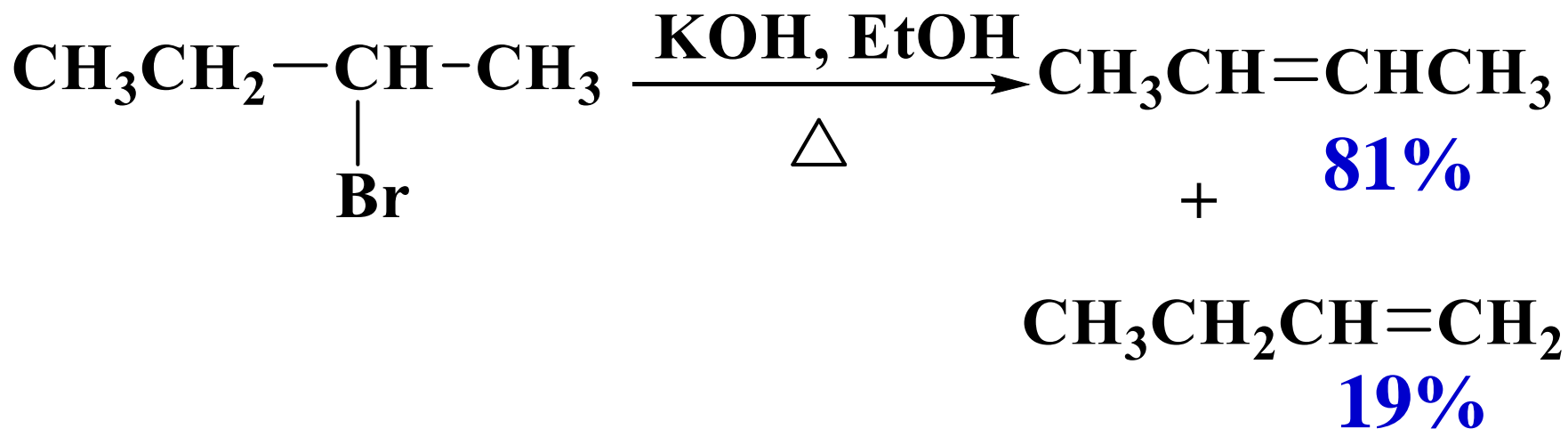


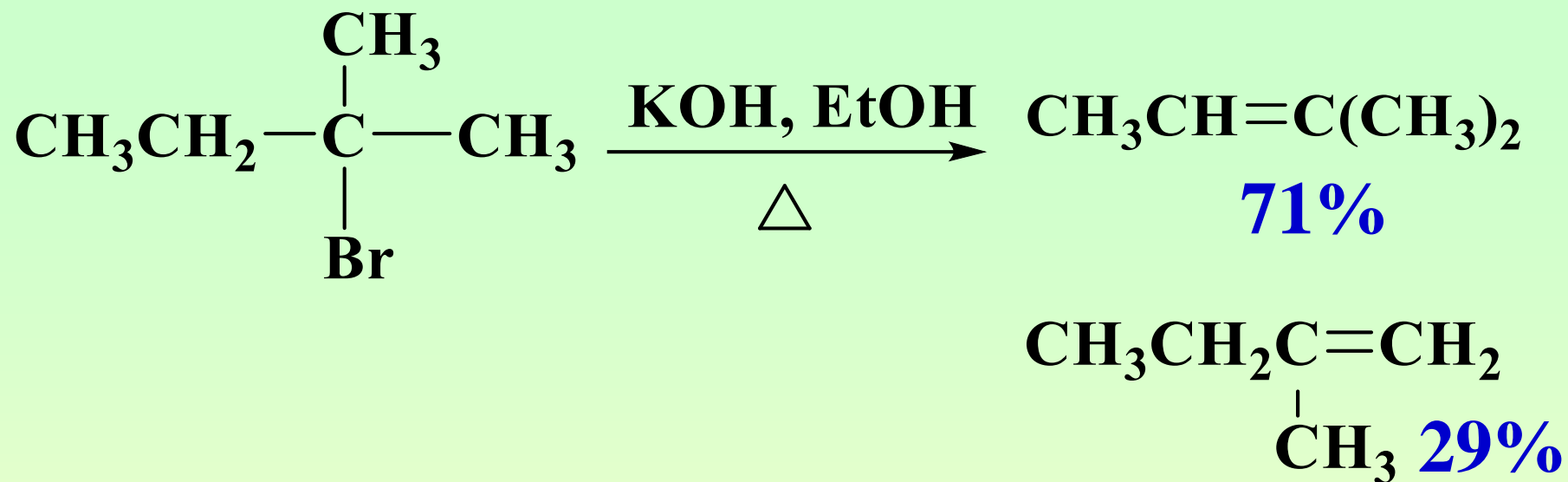
1. 脱卤化氢

条件：强碱浓醇溶液共热

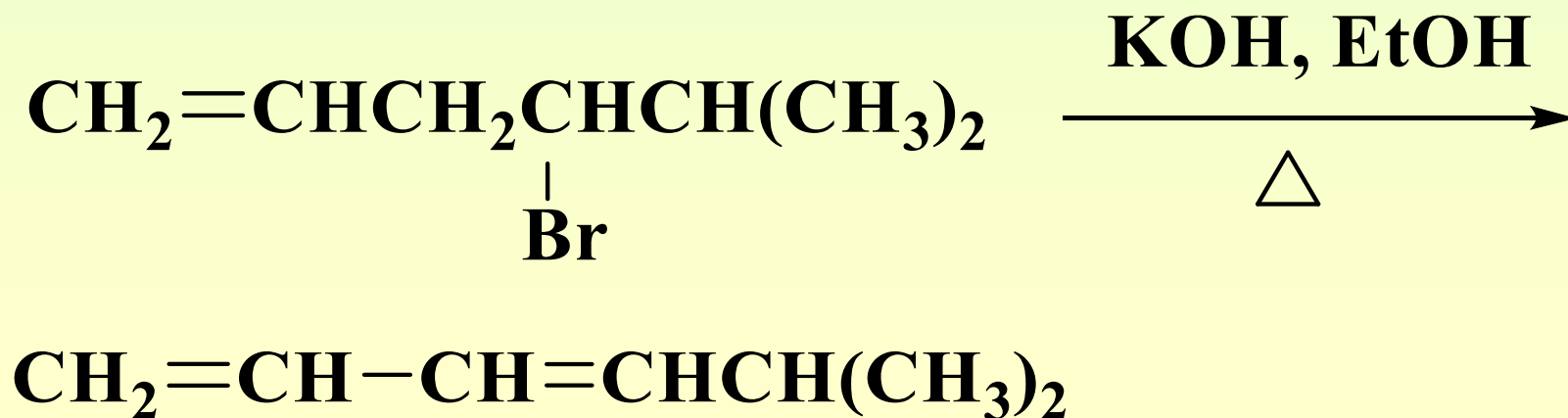
消除取向：符合saytzeff规则

Saytzeff 规则： 氢原子从含氢较少的 β -C原子上脱去生成取代较多的烯烃(烯烃的稳定性)。



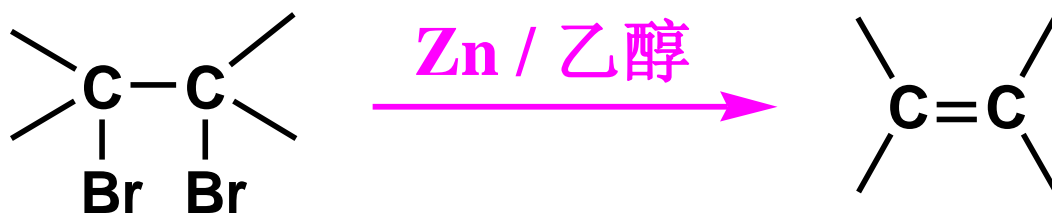


例外，优先形成共轭体系





2. 脱卤素



引入双键，保护双键

(三) 与金属作用，生成有机金属化合物

1. 与钠作用



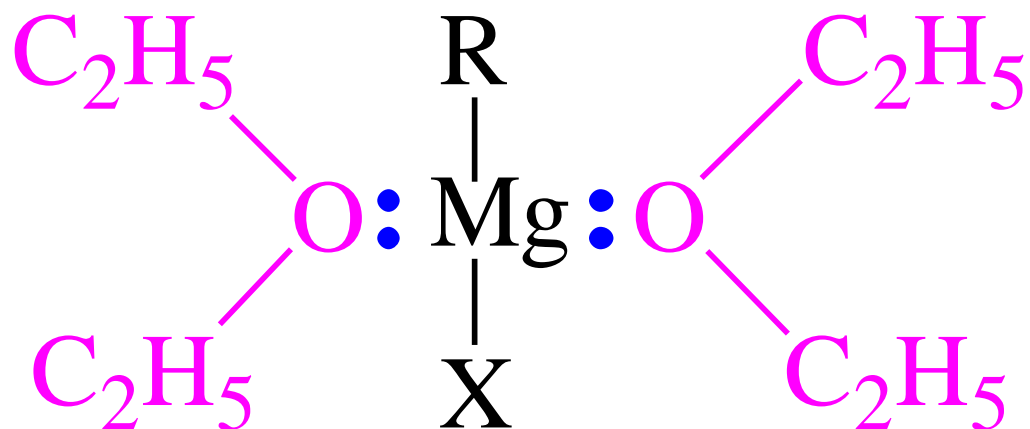
Wurtz 反应，制备高级烷烃



2.与镁作用，生成Grignard 试剂

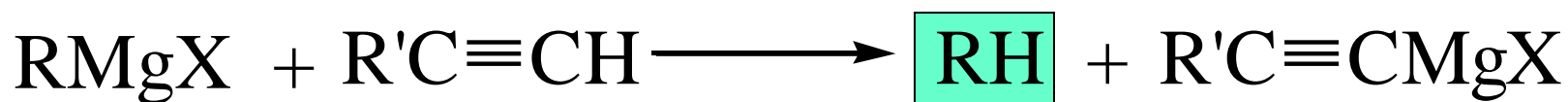
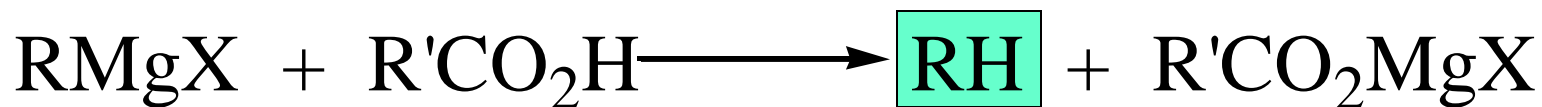
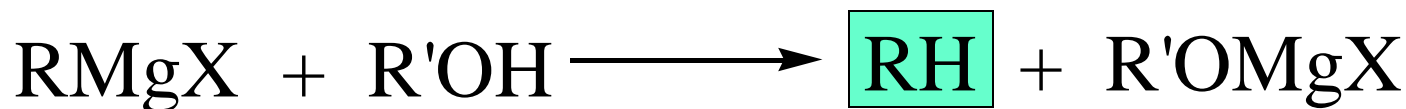


Grignard 试剂





1) Grignard 试剂与活泼氢的反应



2) 制备Grignard 试剂，无水操作，所用溶剂为无水乙醚,THF



3) Grignard 试剂, 隔绝空气保存

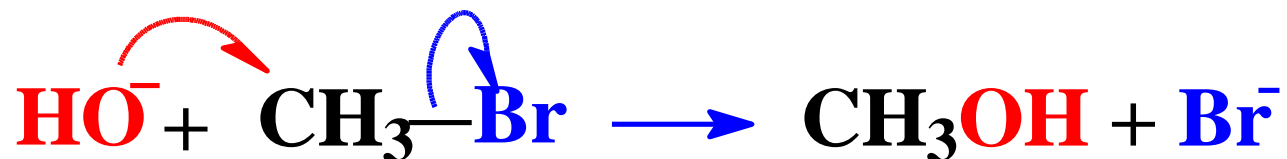


4) Grignard 试剂能和醛、酮反应, 其应用很广, 1912年诺贝尔化学奖

六、亲核取代反应机理



(一) 双分子亲核取代机理 (S_N2) (Bimolecular Nucleophilic Substitution)

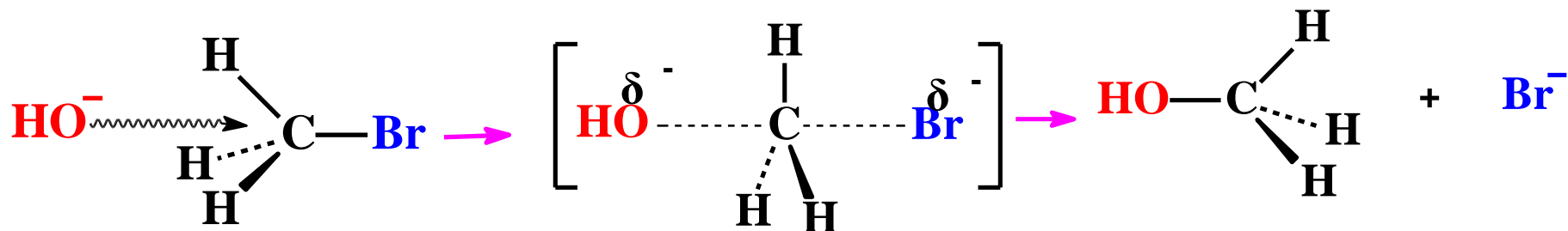


反应速率:

$$v = k [CH_3Br] [OH^-] \quad \text{二级反应}$$



1. 反应机理，一步完成



有机化学反应机理之双分子亲核取代(S_N2)反应

按 **Esc** 退出全屏

+ 关注

我们来看一遍完整的反应过程

01:19 / 01:50

请先登录或注册

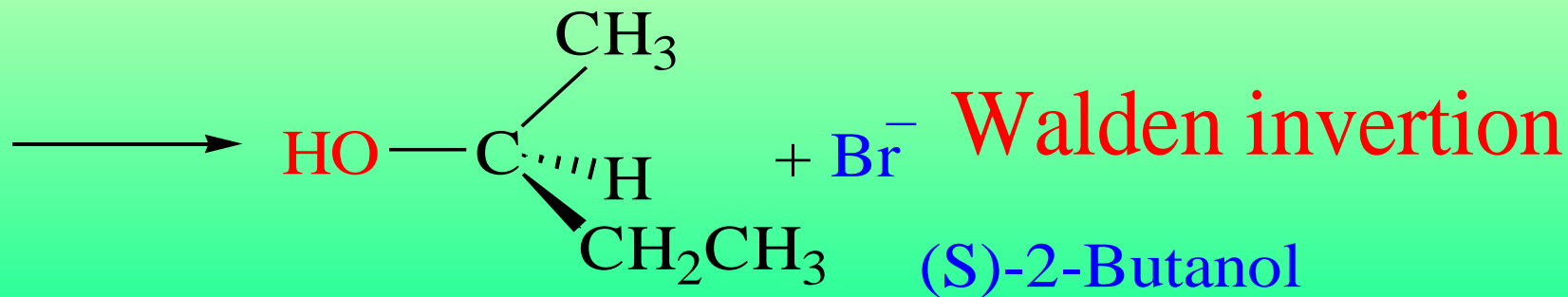
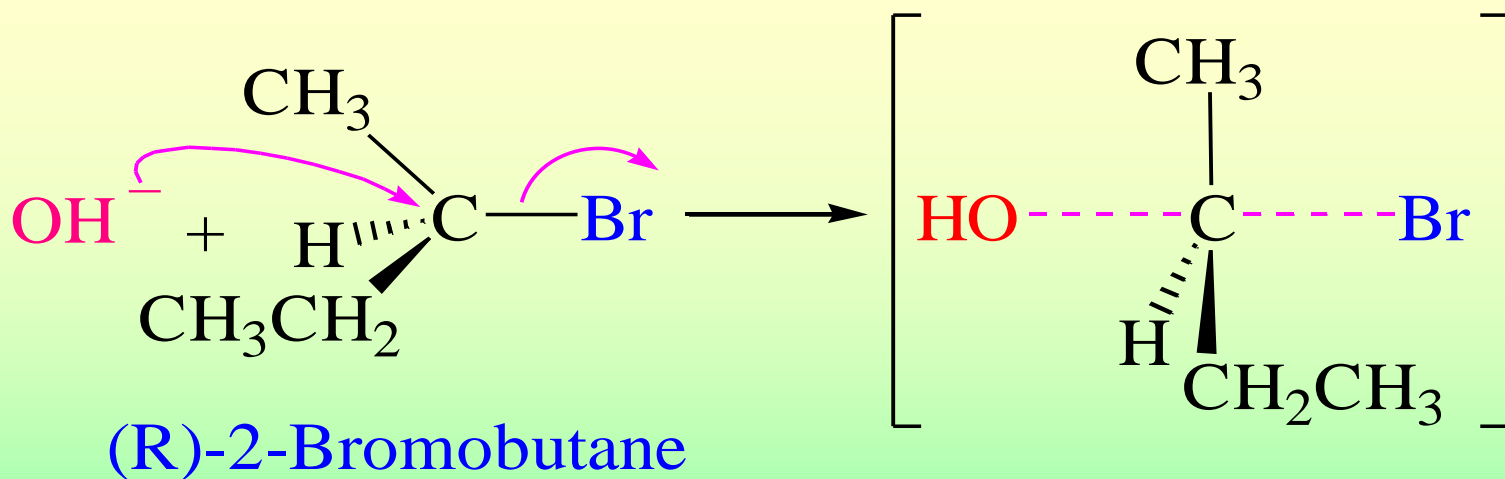
弹幕礼仪 > 发送

自动 倍速

A录屏

2. S_N2反应的特征

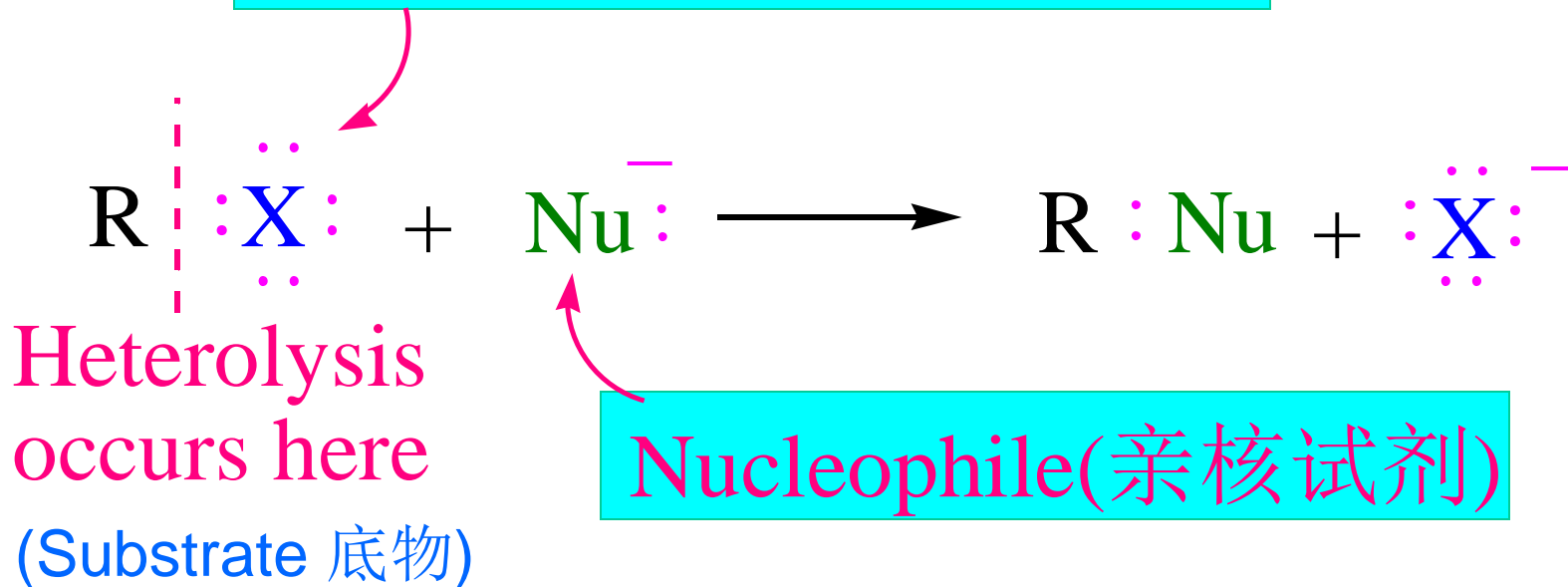
- 1) 旧键断裂和新键生成同时进行
- 2) 构型翻转 (Inversion of configuration)





3. S_N2反应速度的影响因素

Leaving group(离去基团)



$$v = k[\text{底物}][\text{亲核试剂}]$$

1) [底物]↑[亲核试剂]↑, 则v↑



2) 底物的结构 空间位阻大不利于 S_N2 反应

这是由烷基的空间效应决定的，
烷基结构越拥挤，亲核试剂背面进攻越困难。



3) 离去基团 离去能力 \uparrow 则 $v\uparrow$

卤代烷的反应活性顺序: $RI > RBr > RCl > RF$
取决于碳卤键的强弱



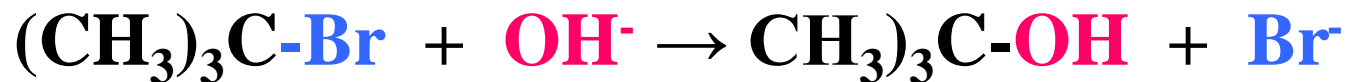
4. S_N2反应的典型条件

NaI—丙酮 { I⁻ 亲核能力强
丙酮：溶剂极性小



(二) 单分子亲核取代机理 (S_N1)

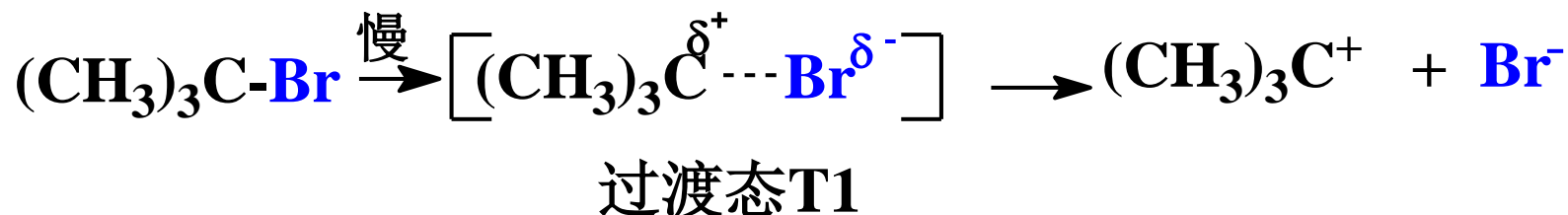
(Unimolecular Nucleophilic Substitution)



$v = k [(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}]$, 与 $[\text{OH}^-]$ 无关
一级反应

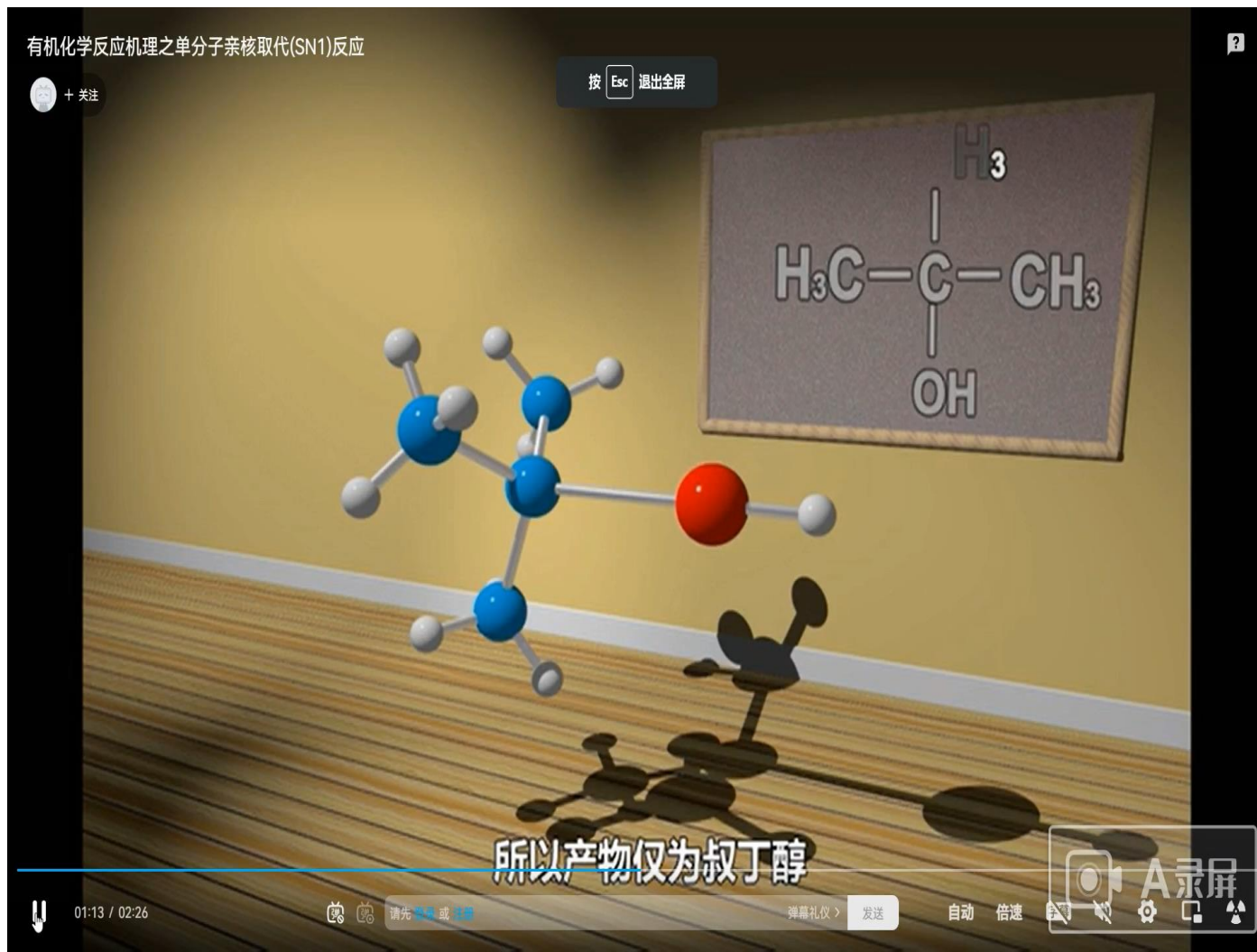
1. 反应机理, 分两步完成

第一步 叔丁基溴解离成叔丁基正离子:



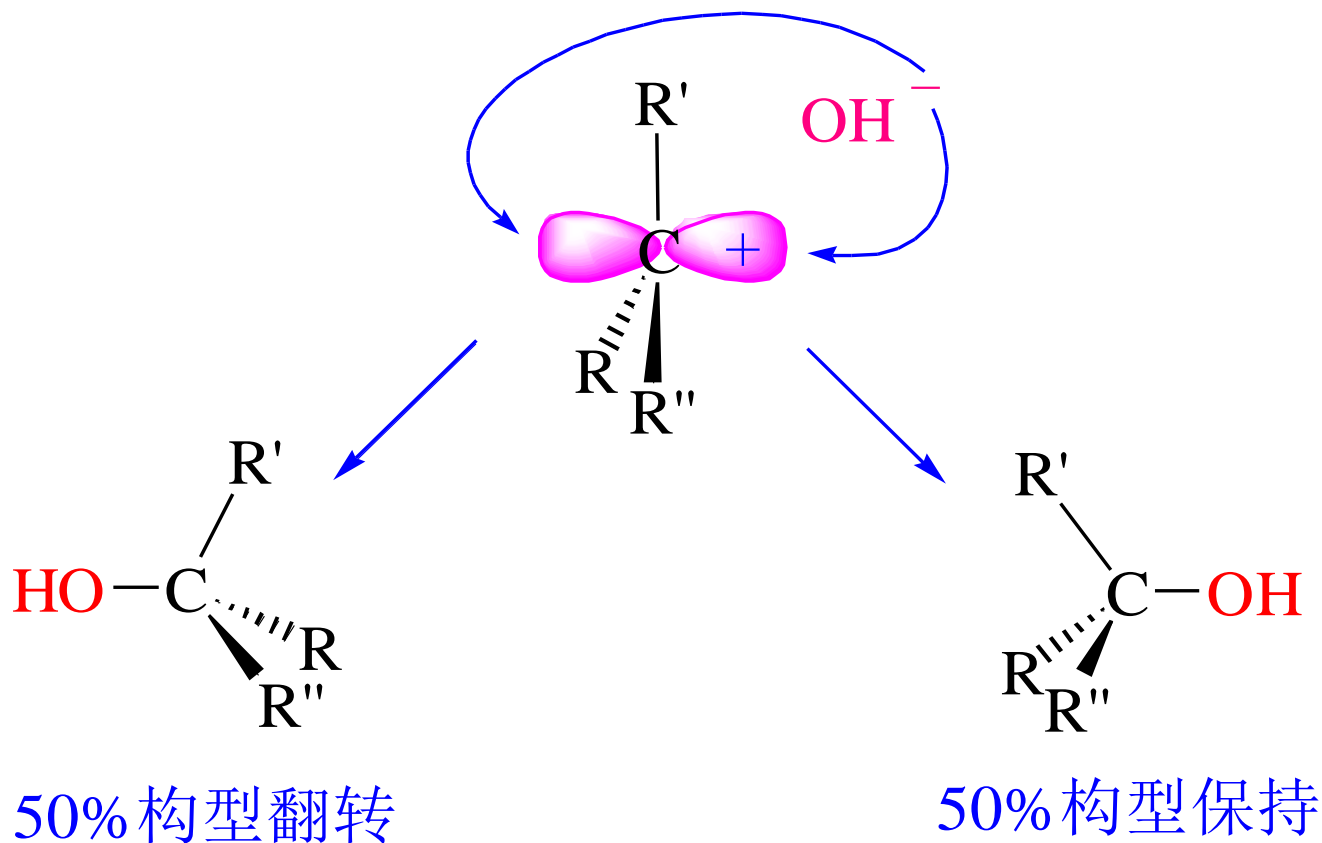


第二步 叔丁基正离子与亲核试剂 OH⁻作用:



2. S_N1反应的特征

- 1) 反应分两步进行，有正碳离子生成
- 2) 光学底物的产物外消旋化





3. S_N1 反应速度的影响因素

1) $v \propto [\text{底物}]$, $[\text{底物}] \uparrow$ 则 $v \uparrow$

2) 中间体 C^+ 稳定性 \uparrow 则 $v \uparrow$



3) 离去基团 离去能力 \uparrow 则 $v \uparrow$

卤代烷的反应活性顺序: $RI > RBr > RCl > RF$

取决于碳卤键的强弱

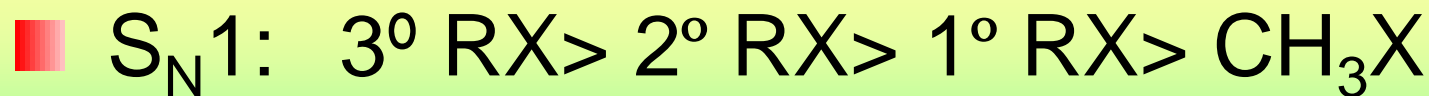


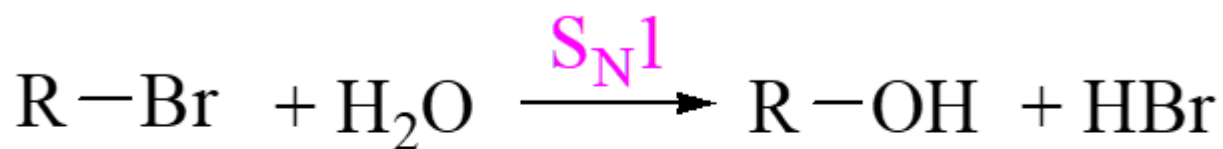
4. S_N1反应的典型条件

AgNO₃—EtOH 亲核能力弱，溶剂极性大

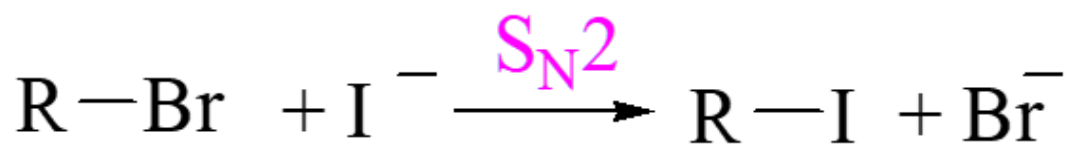
(三) 影响亲核取代反应的因素总结

1. 烃基结构的影响





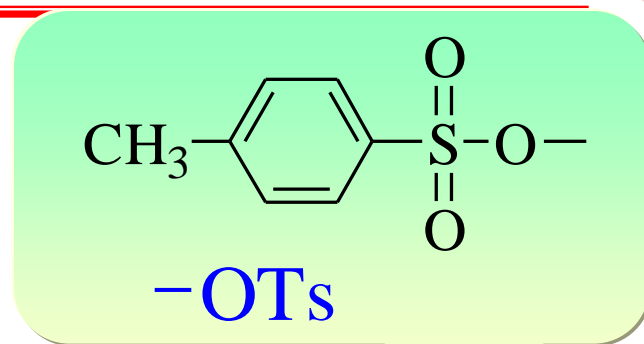
相对速率 1.0 1.7 45 1×10^8



相对速率 150 1.0 0.01 0.001



2. 离去基团



-OH

-OR

-NH₂

-F

-Cl

-Br

-I

-OTs

相对反应性 ~ 0 0.001 0.2 10 30 60

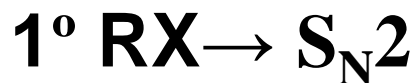


离去能力增强

离去基团的离去能力强，对S_N1和S_N2都有利



3. 判断反应机理的类型

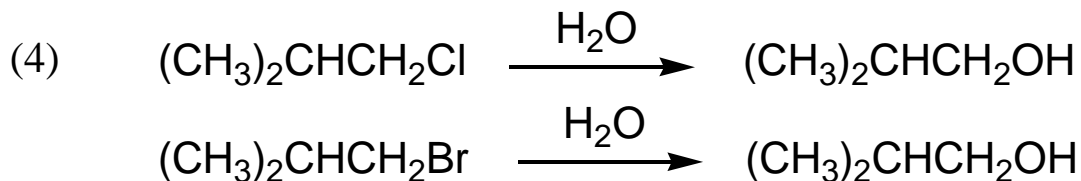
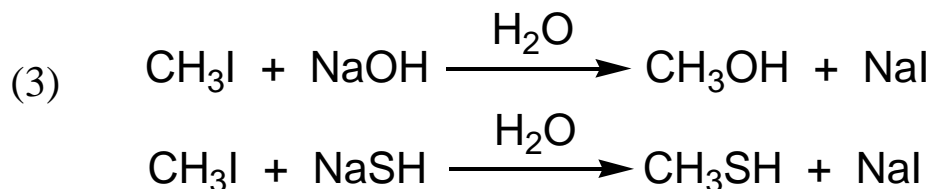
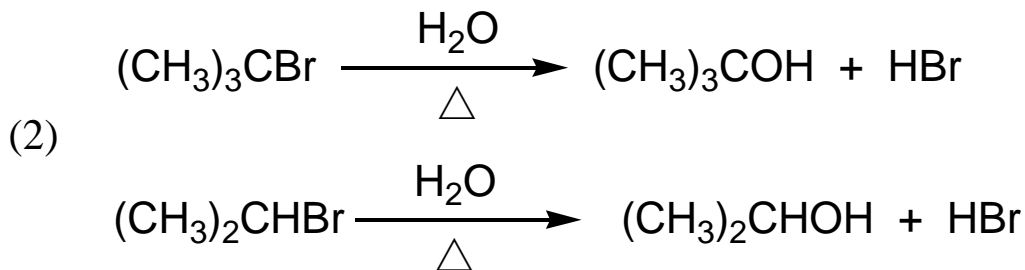
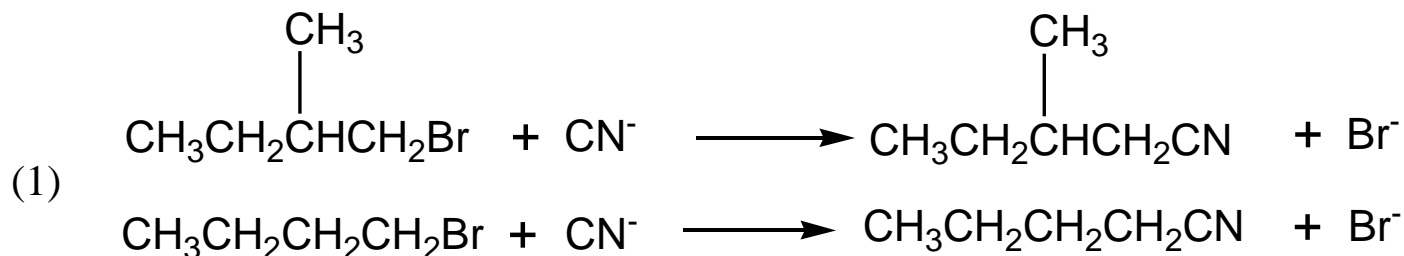


2) 典型的反应条件





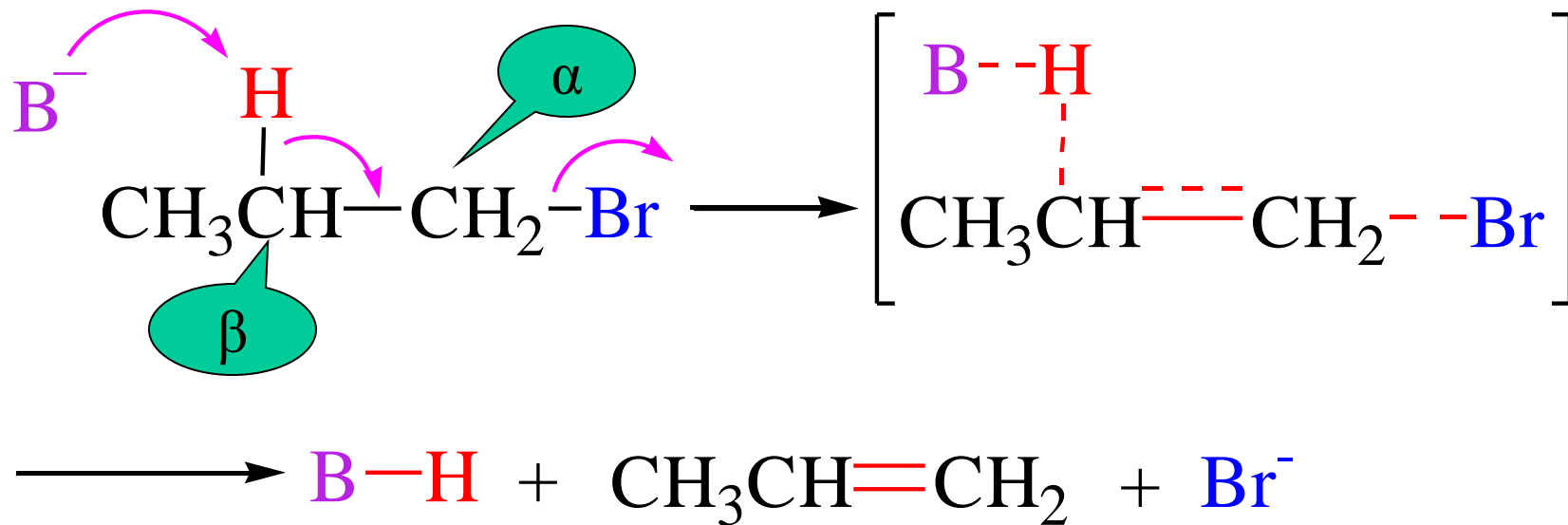
预测下列各对反应中，何者较快？并说明理由。





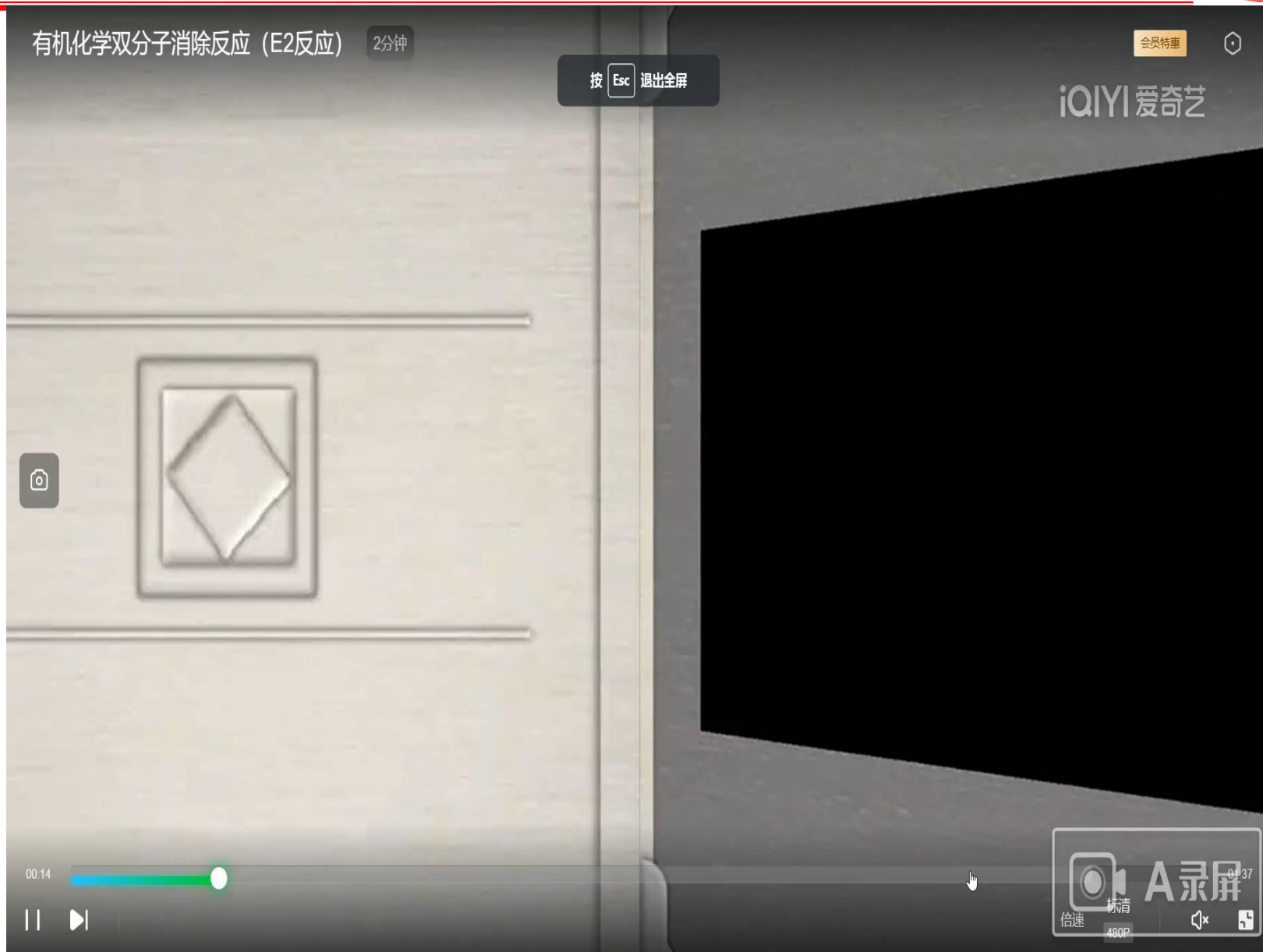
七、消除反应机理

(一) 双分子消除反应(E2) (Bimolecular Elimination)



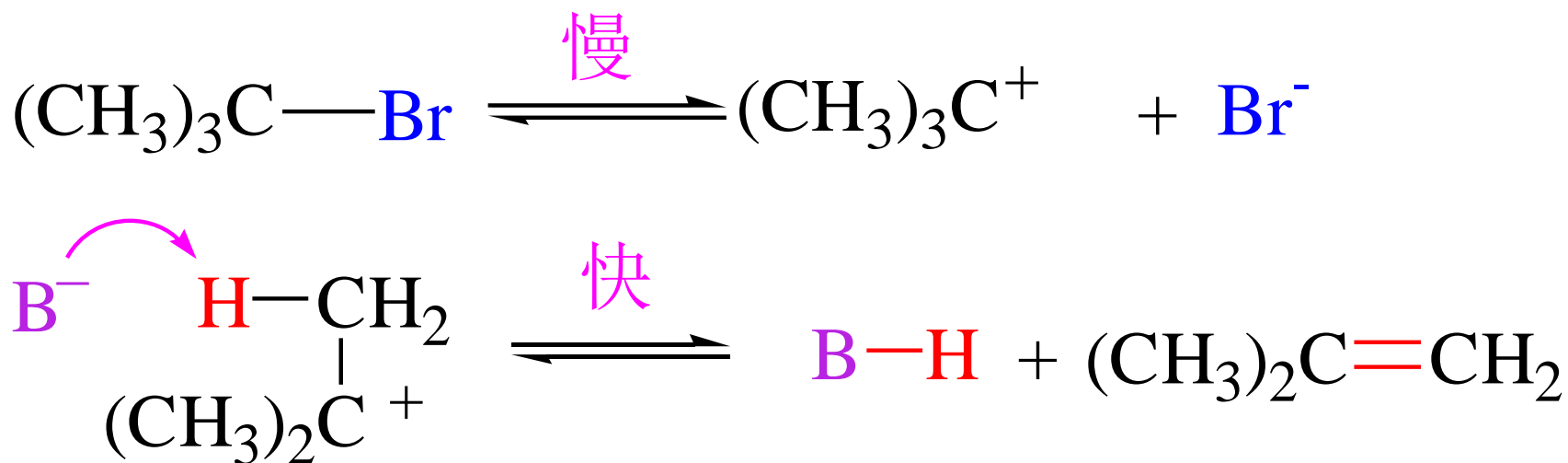


(一) 双分子消除反应(E2)





(二) 单分子消除反应(E1) (Unimolecular Elimination)



■ E1: $3^\circ\text{RX} > 2^\circ\text{RX} > 1^\circ\text{RX}$



(二) 单分子消除反应(E1)

有机化学单分子消除反应 (E1反应)

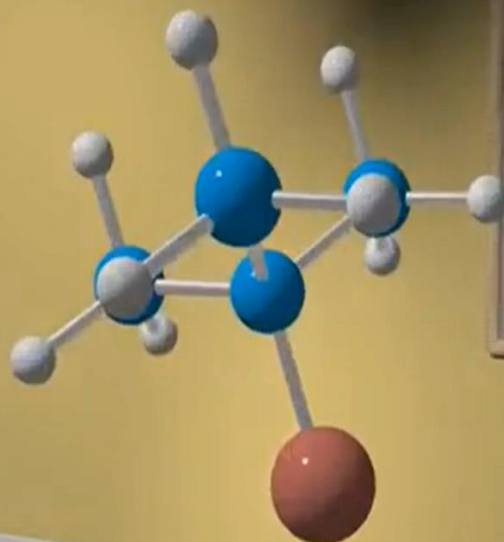
2分钟

会员特惠

按 Esc 退出全屏

iQIYI 爱奇艺

单分子消除



单分子消除反应

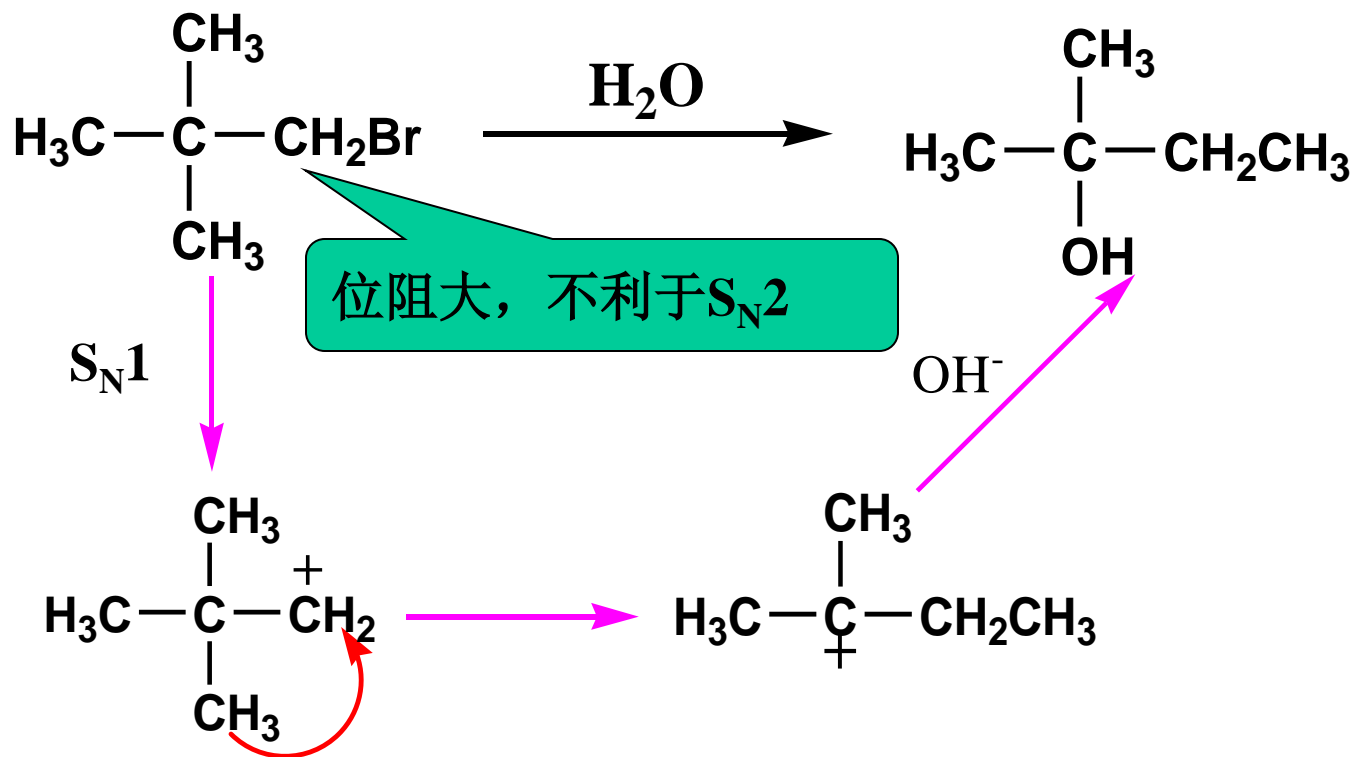
00:15





(三) 和亲核反应竞争的反应

1. 重排反应（和S_N1竞争）





2. 消除反应

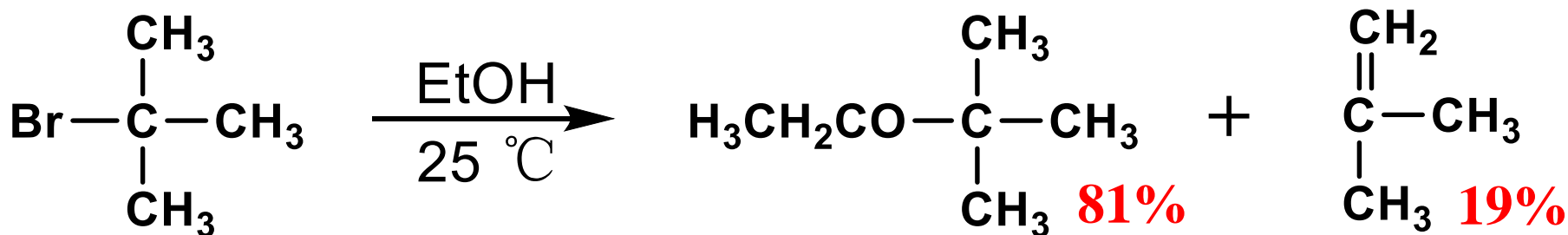
烃基结构影响

S_N 越易 伯卤代烃、强亲核试剂、
低温、极性溶剂



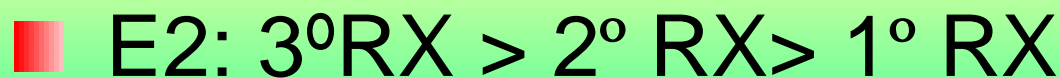
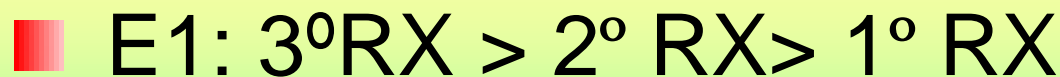
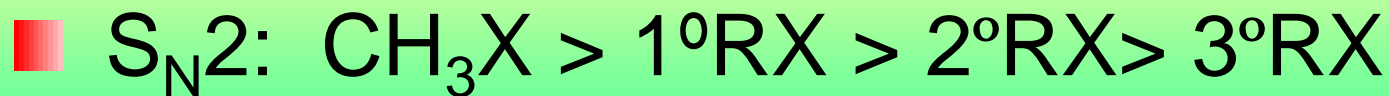
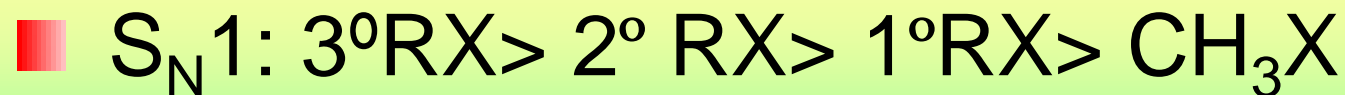
E 越易

叔卤代烃、强碱、
高温、弱极性溶剂





总结：烃基结构对取代和消除反应的影响



发生消除还是取代主要看**烃基结构**和**反应条件**。

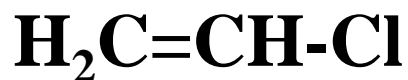


第二节 卤代烯烃

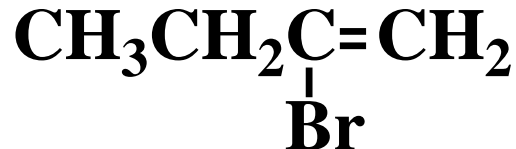
一、卤代烯烃的分类和命名

(烯烃为母体，卤原子为取代基)

1. 乙烯型卤代烃，X直接与双键上的C原子相连



氯乙烯



2-溴-1-丁烯

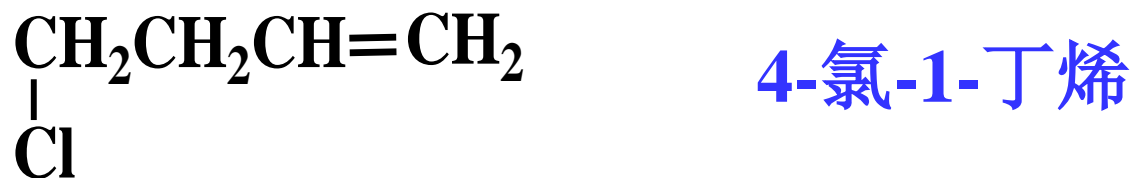
2. 烯丙型卤代烃



3-氯-1-丙烯 (烯丙基氯)



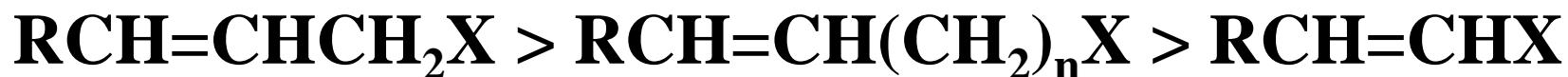
3. 隔离型卤代烯烃 $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{X} \quad n \geq 2$



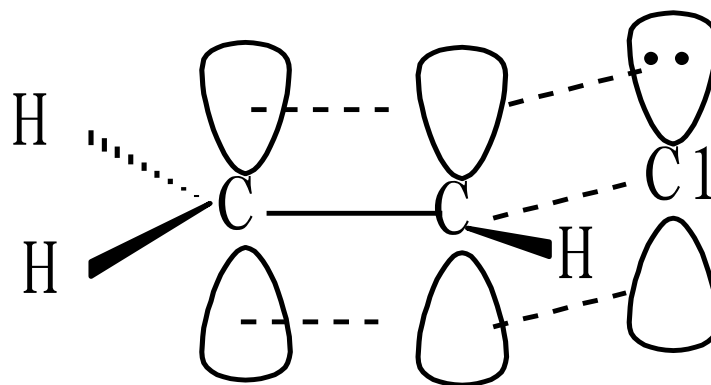
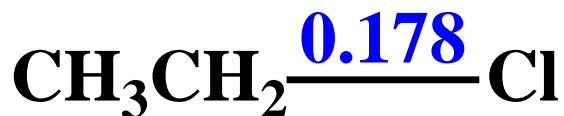
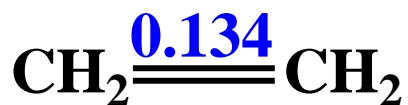


二、双键位置对卤原子活性影响

卤代烯烃的活性次序：



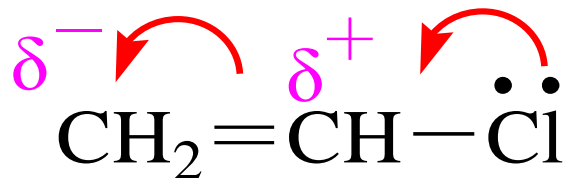
1. 乙烯型卤代烃



氯乙烯分子中的p轨道

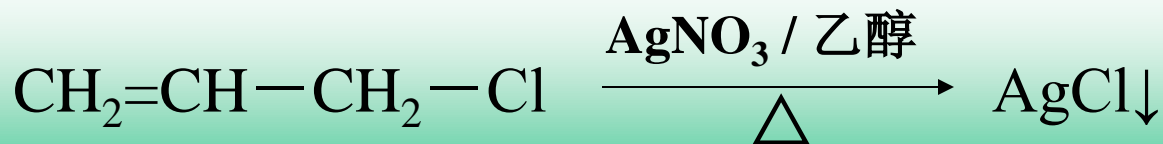


由于p- π 共轭作用 乙烯型卤代烃的卤原子很不活泼！一般不与亲核试剂NaOH、RONa、NaCN、NH₃、AgNO₃作用。

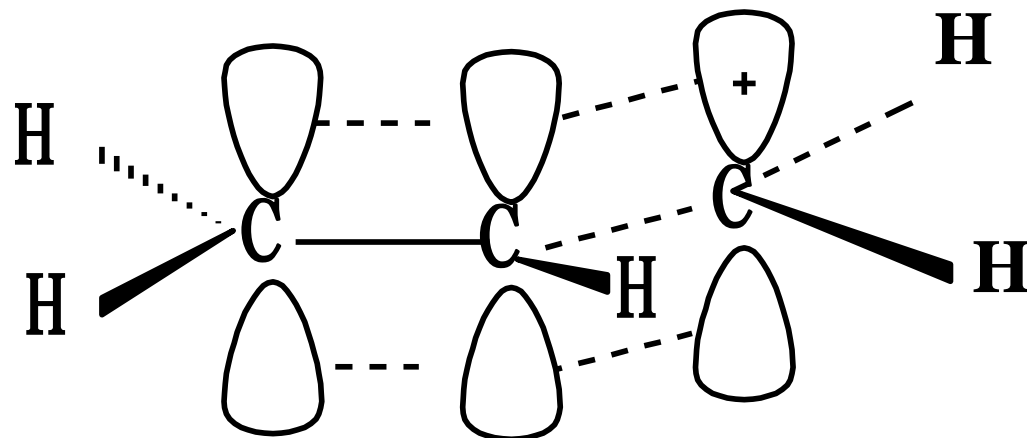


2. 烯丙型卤代烃

卤原子活泼，很容易与亲核试剂NaOH、RONa、NaCN、NH₃、AgNO₃等发生亲核取代反应

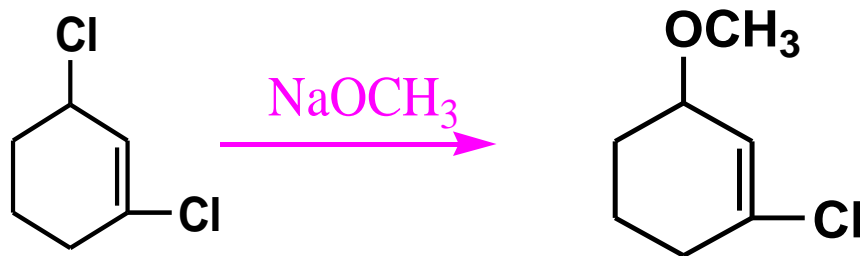


S_N1 历程:

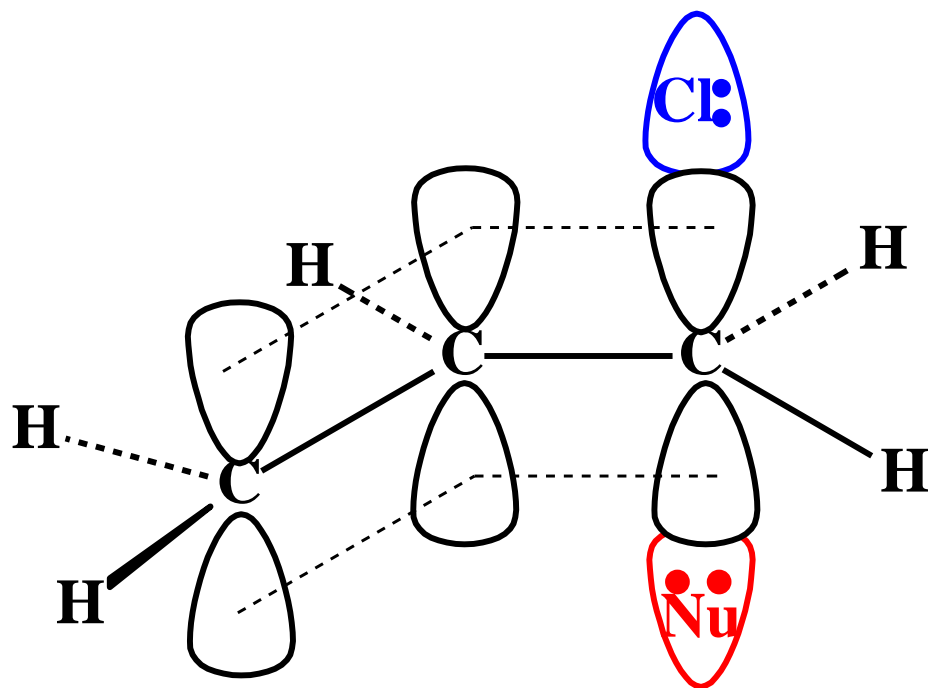


烯丙基正离子中的P轨道

$P-\pi$ 共轭，使正电荷分散，稳定性增强



烯丙基氯进行 S_N2 反应的过渡态



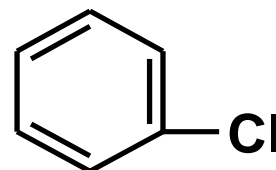
不管发生 S_N1 或 S_N2 反应，烯丙基型都是最活泼的，
乙烯型都是最不活泼的



第三节 卤代芳烃

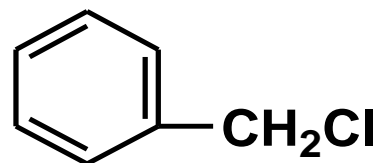
一、卤代芳烃的分类和命名

卤素直接与苯环相连，
卤素作为取代基



氯苯

卤素取代芳烃侧链上的
氢，烷烃为母体

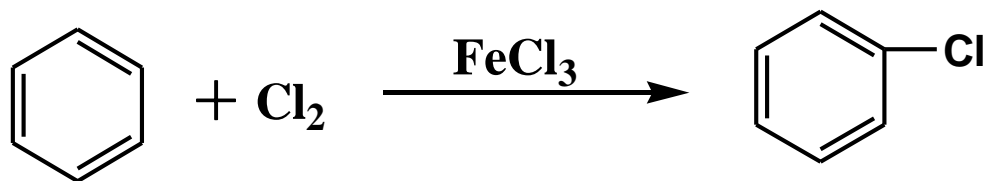


苯氯甲烷



二、氯苯

1. 制法



2. 化学性质

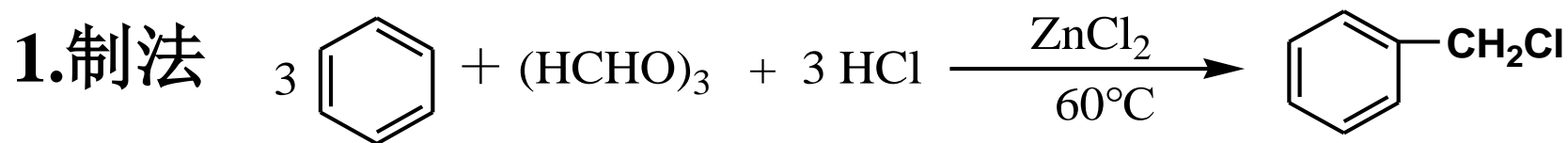
是乙烯型卤代烃，C-Cl键很难断裂

苯环上连有 {
 -OH, -NH₂, -COOH, -SO₃H,
 -COR, -COOR
 -CN, -NO₂

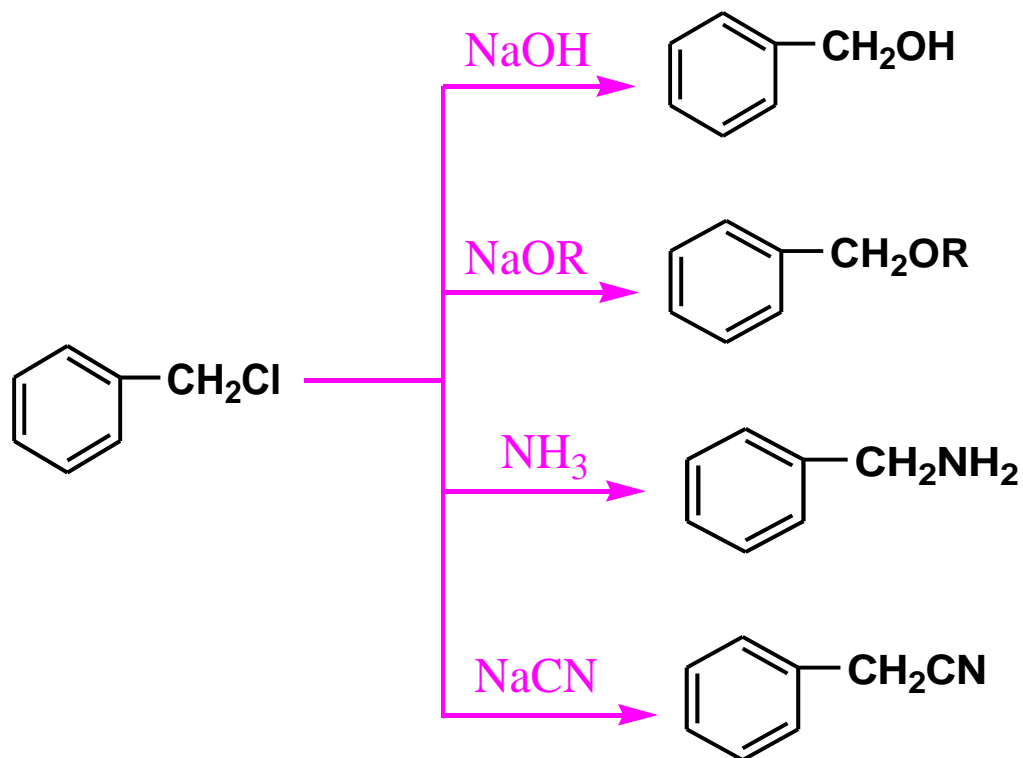
能否制格氏试剂?



三、苯氯甲烷



2. 化学性质





	室温	加热
<div><div><div><chem>c1ccccc1CCl</chem></div><div><chem>CH2=CHCH2Cl</chem></div><div><chem>(CH3)3CCl</chem></div></div><div><div><chem>(CH3)2CHCl</chem></div><div><chem>CH3CH2CH2Cl</chem></div><div><div><chem>CH2=CHCl</chem><div><chem>c1ccccc1Cl</chem></div></div></div></div></div>	<div><div>$\text{AgCl} \downarrow$</div><div>立即</div></div> <div><div>$\text{AgCl} \downarrow$</div><div>稍慢</div></div> <div><div>\times</div><div></div></div> <div><div>\times</div><div></div></div>	<div><div>$\text{AgCl} \downarrow$</div><div></div></div> <div><div>\times</div><div></div></div>



- 卤代烃按照 S_N1 历程的活性:

烯丙基型
叔卤代烷 > 仲卤代烷 > 伯卤代烷 > 甲基
卤代烷 > 乙烯型
卤代烷



- 卤代烃按照 S_N2 历程的活性:

烯丙基型 > 甲基
 卤代烷 > 伯卤代烷 > 仲卤代烷 >
 叔卤代烷 > 乙烯型
 卤代烷



将下列化合物按照指定试剂的反应活性，从大到小排列顺序

1) 在2%硝酸银乙醇溶液中反应

a) 1-溴丁烷 b) 1-氯丁烷 c) 1-碘丁烷

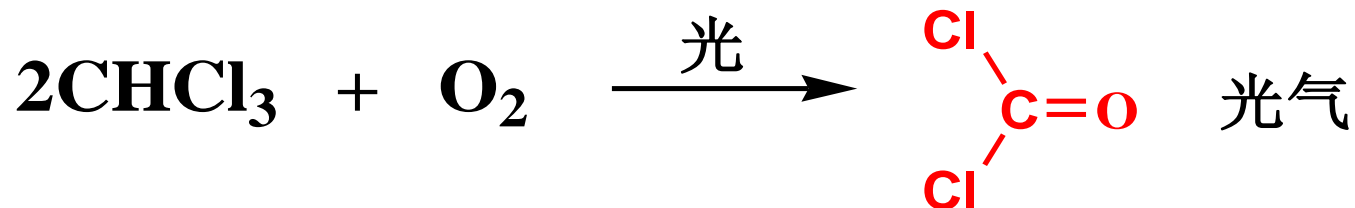
2) 在碘化钠-丙酮溶液中反应

a) 3-溴-1-丙烯 b) 溴乙烯 c) 1-溴丁烷 d) 2-溴丁烷

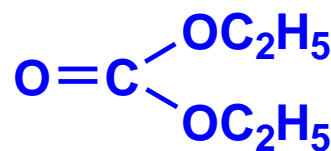


第四节 多卤代烃

一、三氯甲烷（氯仿）



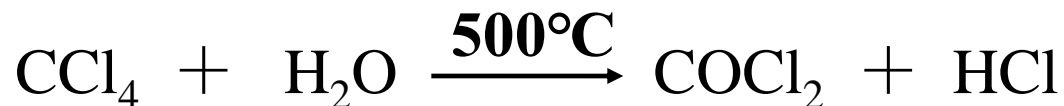
破坏光气



碳酸二乙酯



二、四氯化碳



三、氟代烃（Alkyl fluorides）

- 特点：具有极好的耐热性和耐腐蚀性
- 全氟代烃在4000 ~ 5000°C也不变化
- 聚四氟乙烯能耐“王水”



Freon (氟里昂) —— C1 ~ C2 的多氟多氯代烷

F-abc

a = 碳原子数 - 1

b = 氢原子数 + 1 c = 氟原子数

F-11 CFCl_3

F-12 CF_2Cl_2 b.p. -29.8°C

F-13 CF_3Cl

F-14 CF_4

Freon 用作制冷剂、喷射剂



制冷剂的化学组成来表示制冷剂的种类

不含氢的卤代烃称为氯氟化碳，写成CFC；

含氢的卤代烃称为氢氯氟化碳，写成HCFC；

不含氯的卤代烃称为氢氟化碳，写成HFC；

碳氢化合物写成HC。



R600a (HC600a)

即异丁烷，是国际公认的冰箱制冷剂之一，对臭氧层无破坏作用，温室效应为零，热学性能也比较好。

异丁烷的主要缺点是它的易燃易爆性，它的燃点为 462°C ，它的爆炸极限为空气中含量达体积百分比 $1.8\sim 8.4\%$ 。使用异丁烷在生产和维修过程中，管路的明火焊接存在燃烧爆炸的危险；异丁烷电冰箱的使用过程中，由于蒸发器可能泄漏，引起异丁烷在食品储藏室中的积聚，假如这时室中发生一电弧，也存在燃烧爆炸的危险。它的传热性能比较接近且比R12好，所以制冷系统的改型比较容易且制冷剂的用量可大减少。

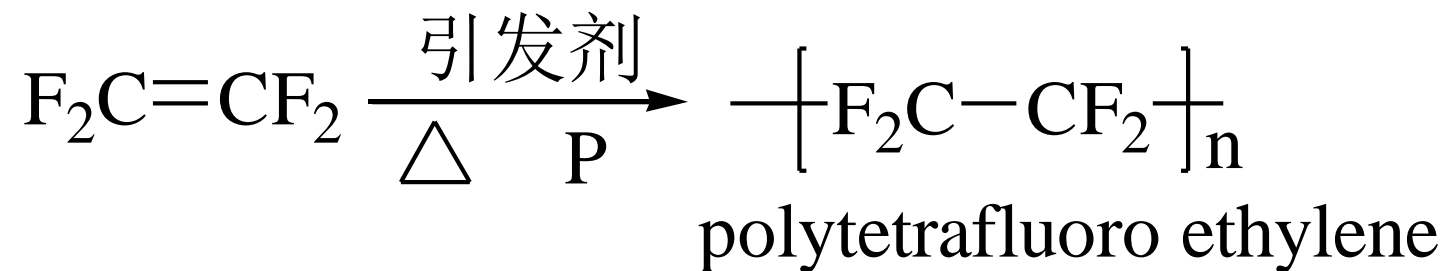


R134a (HFC134a)

R-134a制冷剂，别名R134a、HFC134a、HFC-134a、四氟乙烷，商品名称有SUVA 134a、Genetron 134a、KLEA 134a等，中文名称四氟乙烷，英文名称1,1,1,2-tetrafluoroethane，化学名1,1,1,2--四氟乙烷，分子式 CH_2FCF_3 。因此完全不破坏臭氧层，是当前世界绝大多数国家认可并推荐使用的环保制冷剂，也是目前主流的环保制冷剂，广泛用于新制冷空调设备上的初装和维修过程中的再添加。



聚四氟乙烯



Teflon



耐高温——使用工作温度达**250°C**。

耐低温——具有良好的机械韧性；即使温度下降到**-196°C**，
也可保持**5%**的伸长率。

耐腐蚀——对大多数化学药品和溶剂，表现出惰性、能耐强
酸强碱、水和各种有机溶剂。

耐气候——有塑料中最佳的老化寿命。

高润滑——是固体材料中摩擦系数最低者。

不粘附——是固体材料中最小的表面张力，不粘附任何物质。

无毒害——具有生理惰性，作为人工血管和脏器长期植入体内无不良反应。



本章要点

■ 卤代烷烃

亲核取代 ($-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{X}$)

影响 $\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应速率的因素

消除反应 (条件)

与金属反应 (格氏试剂)

■ 卤代烯烃、卤代芳烃

双键位置对卤原子活泼性的影响



作业

P_{209} 1, 3, 4, 5 1) 4) ,

6, 10, 11 1) 3) 4) 11)