

第八章 卤代烃



孙宏枚

苏州大学 材料与化学化工学部





第八章 卤代烃

- 8.1 卤代烃的分类和命名
- 8.2 卤代烃的制备方法
- 8.3 卤代烃的物理性质和光谱性质
- 8.4 卤代烃的亲核取代反应
- 8.5 卤代烃的消除反应
- 8.6 卤代烃的其他类型的反应
- 8.7 重要的卤代烃

本章有三个微课录像：

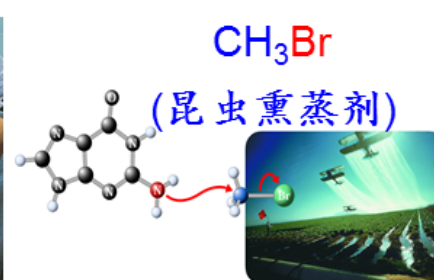
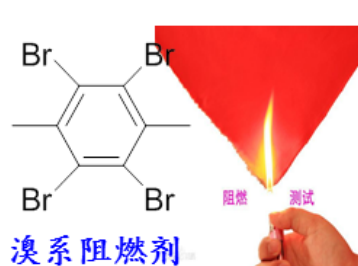
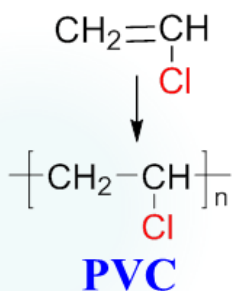
- (1) 卤代烃的化学性质
- (2) 亲核取代反应 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理
- (3) 亲核取代反应 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理

8. 卤代烃

卤代烃(halohydrocarbon)：烃分子中一个或多个氢原子被卤原子取代后的化合物。

卤代烃在有机合成中是原料和目标化合物之间的重要桥梁，多为合成产物。

今天，约有15000多种卤代有机化合物用于商业用途，如氯代烃的最大工业用途是在聚氯乙烯(PVC)类塑料的合成中。



卤代烃的一些(如六六六、氟利昂、多氯代联苯等)在使用后会持续残存在环境中，成为目前环境污染的一个主要来源。以对环境影响最小的方式利用卤代烃、净化环境、或寻找卤代烃的替代物将是创新的一大推动力。

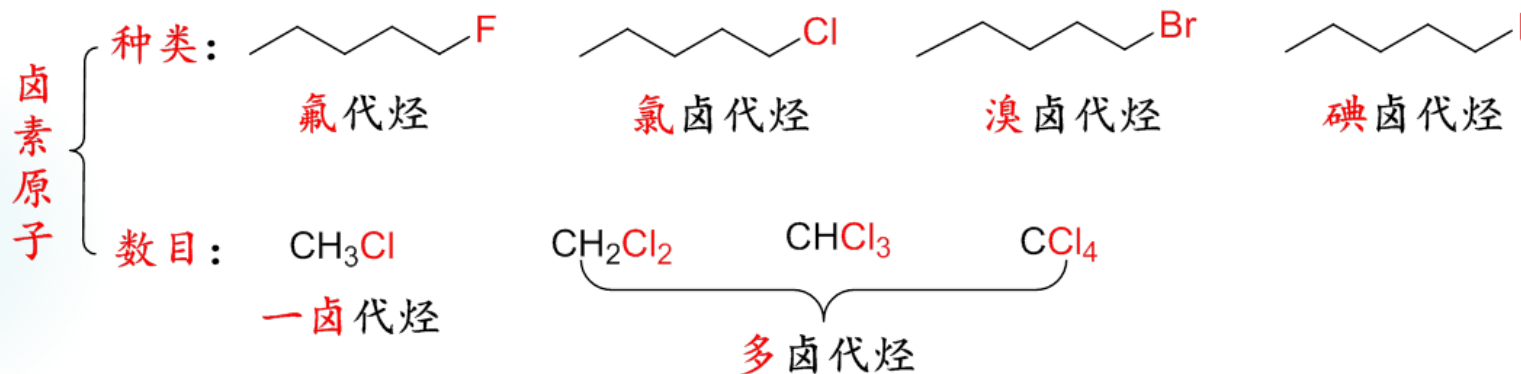
8. 卤代烃

8.1 卤代烃的分类和命名

8.1.1 卤代烃的分类

卤代烃由**烃基**和**卤素原子**两部分组成，因此可以根据它们对卤代烃分类。

例如：



8. 卤代烃

8.1 卤代烃的分类和命名

本章重点

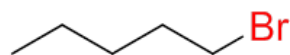
烃基结构

饱和卤代烃:

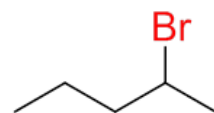
$C_{sp^3}-X$

不饱和卤代烃:

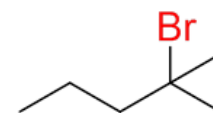
芳香族卤代烃:



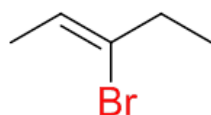
伯卤代烃



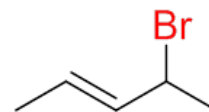
仲卤代烃



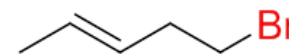
叔卤代烃



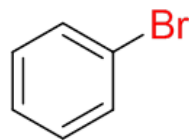
乙烯型卤代烯烃



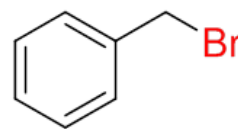
烯丙型卤代烯烃



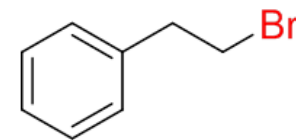
隔离型卤代烯烃



卤苯型卤代芳烃



苄基型卤代芳烃



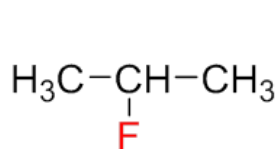
隔离型卤代芳烃

8. 卤代烃

8.1 卤代烃的分类和命名

8.1.2 卤代烃的命名

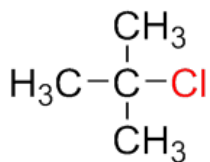
(1) 普通命名法：卤代某烃，或者某基卤（适用于简单卤代烃）



氟代异丙烷

异丙基氟

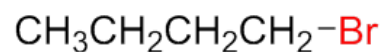
iso-propyl fluoride



氯代叔丁烷

叔丁基氯

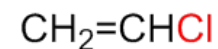
tert-butyl chloride



溴代正丁烷

正丁基溴

butyl bromide



氯代乙烯

乙烯基氯

vinyl chloride

卤原子 + 烃

烃基 + 卤原子



8. 卤代烃

8.1 卤代烃的分类和命名

(2) 特殊习惯名称：适用于少量卤代烃



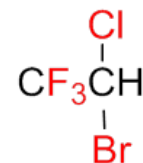
氯仿
chloroform



碘仿
iodoform



全氟丙烷
perfluoropropane



氟烷
halothane

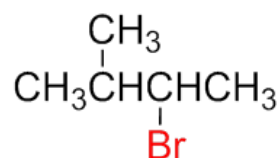
8. 卤代烃

8.1 卤代烃的分类和命名

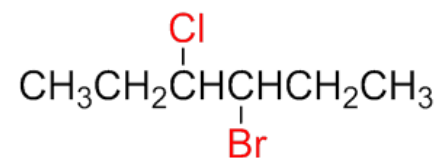
(3) 系统命名法：将卤素原子作为取代基，以相应的(烷)烃为母体，主链碳原子编号遵循“最低序列”规则。命名时，取代基按照英文名称的字母顺序排列。



3-溴-4-氯-2-氟-4-异丙基庚烷
3-bromo-4-chloro-2-fluoro-
4-iso-propylheptane

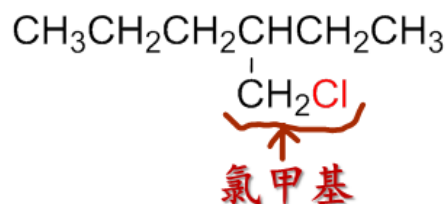


2-溴-3-甲基丁烷
2-bromo-3-methylbutane



3-溴-4-氯己烷
3-bromo-4-chlorohexane

满足“最低序列”时，让“首字母在前”的编号小

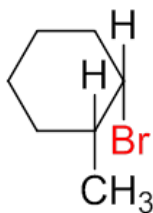


3-氯甲基己烷
3-(chloromethyl)hexane

8. 卤代烃

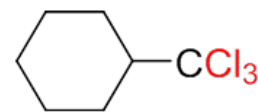
8.1 卤代烃的分类和命名

卤代环烷烃则一般以脂环烃为母体命名，卤素原子及支链都看作是它的取代基。



顺-1-溴-2-甲基环己烷
cis-1-bromo-2-methylcyclohexane

(1*S*,2*R*)-1-溴-2-甲基环己烷
(1*S*,2*R*)-1-bromo-2-methylcyclohexane

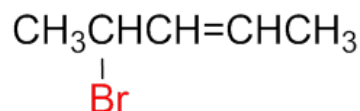


三氯甲基环己烷
(trichloromethyl)cyclohexane

8. 卤代烃

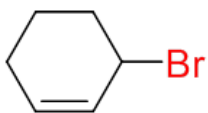
8.1 卤代烃的分类和命名

卤代烯烃：以烯烃为母体，将卤素原子作为取代基。



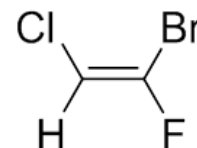
4-溴-2-戊烯

4-bromo-2-pentene



3-溴环己烯

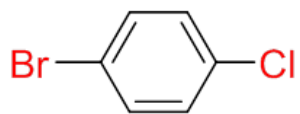
3-bromocyclohexene



(Z)-1-溴-2-氯-1-氟-乙烯

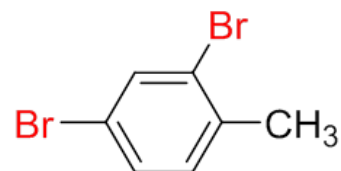
(Z)-1-bromo-2-chloro-1-fluoroethene

类似地，卤代芳烃命名时，以芳烃为母体，卤素原子作为取代基。



1-溴-4-氯苯

1-bromo-4-chlorobenzene



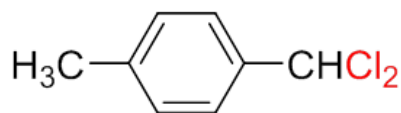
2,4-二溴甲苯

2,4-dibromotoluene

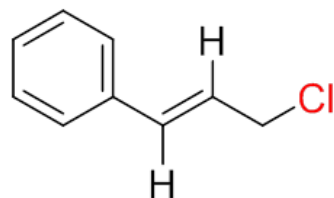
8. 卤代烃

8.1 卤代烃的分类和命名

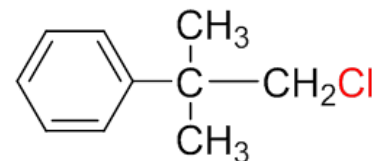
芳烃侧链较简单时以芳烃为母体；若侧链较复杂，可将芳环作为取代基。



4-二氯甲基甲苯
4-dichloromethyltoluene

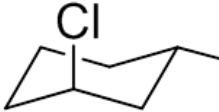


(*E*)-3-氯-1-苯基丙烯
(*E*)-3-chloro-1-phenylpropene



1-氯-2-甲基-2-苯基丙烷
1-chloro-2-methyl-2-phenylpropane

单选题 2分

化合物  Br 的系统命名是 ()

- ☐ A 1-氯-3-溴环己烷
- ☐ B 1-溴-3-氯环己烷
- ☒ C 反-1-溴-3-氯环己烷
- ☐ D 反-1-氯-3-溴环己烷

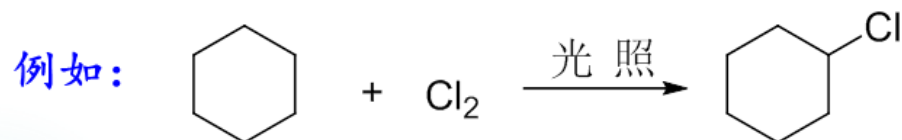
8. 卤代烃

8.2 卤代烃的制备方法

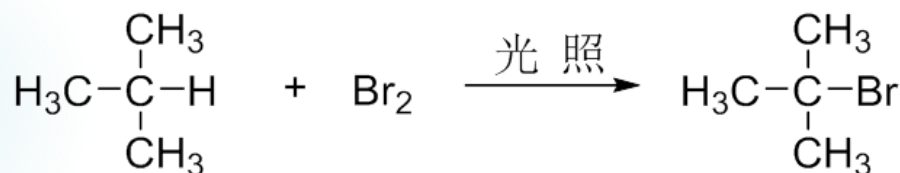
8.2.1 从烃类化合物制备

(1) 烷烃的自由基卤代反应

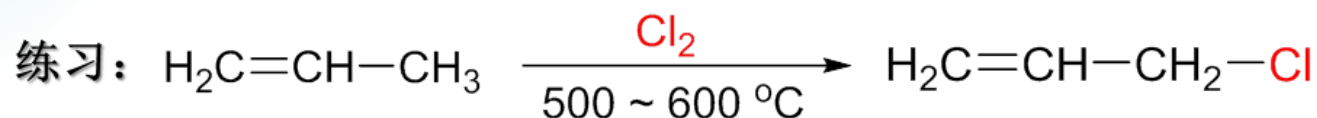
因为容易发生多卤代而生成复杂的混合物，在实验室中只在少数情况下使用。



反应物中只有一种C_{sp3}-H键



反应物中两种C_{sp3}-H键活性差异大



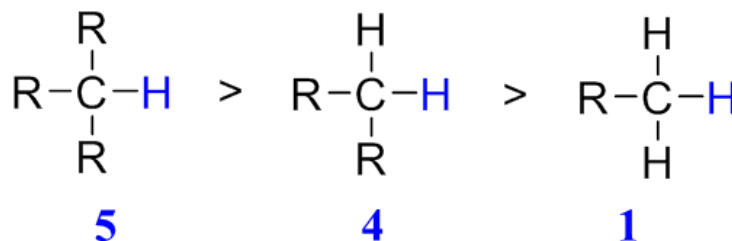
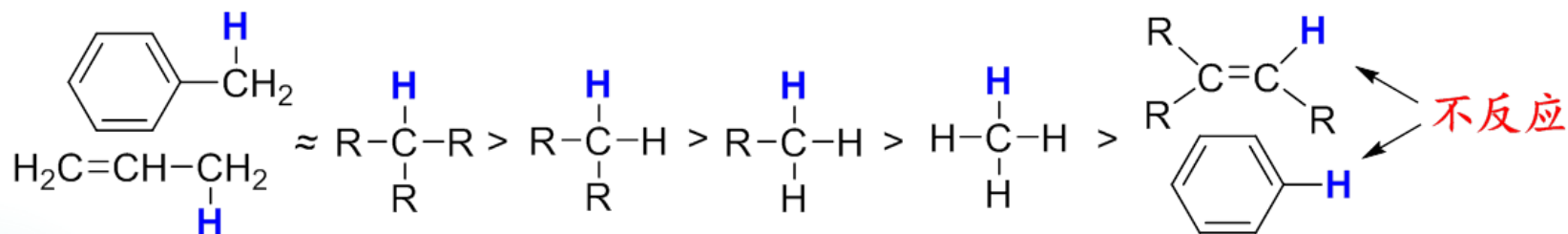
注意：自由基卤代反应一般仅适用于C_{sp3}-H键。

不同的C-H键有不同反应活性的！

8. 卤代烃

8.2 卤代烃的制备方法

注意——C-H键发生自由基卤代反应的相对反应活性：



氯代反应的相对活性:

溴代反应的相对活性:

1600

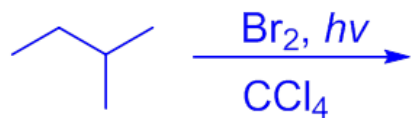
82

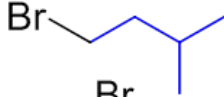
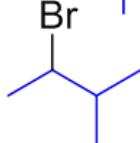
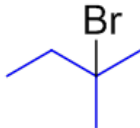
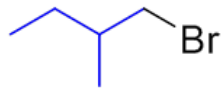
1

溴代反应的选择性高

单选题 2分

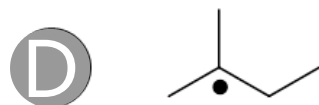
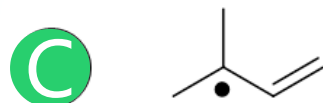
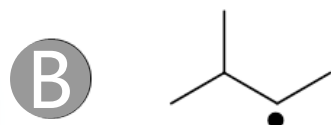
反应的主要产物是：



- ☐ A 
- ☐ B 
- ☒ C 
- ☐ D 

单选题 2分

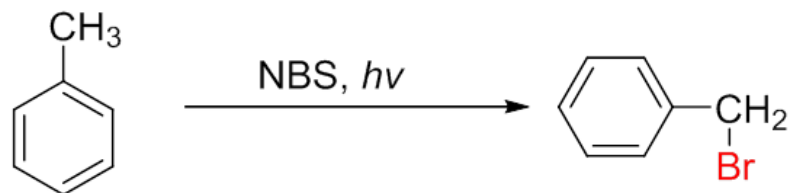
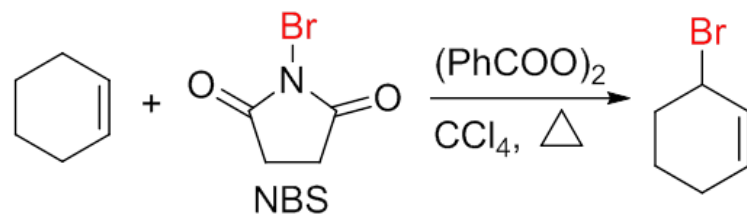
下列自由基中，最稳定的是()



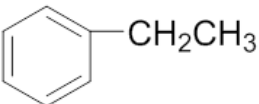
8. 卤代烃

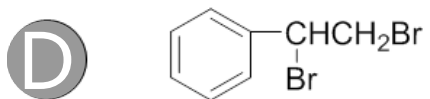
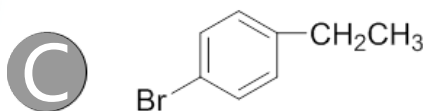
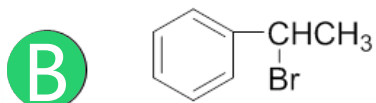
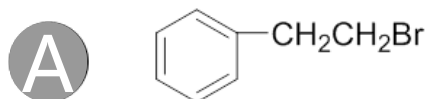
8.2 卤代烃的制备方法

在实验室中，活性高的烯丙基氢或苄氢可用NBS溴代，反应条件温和。

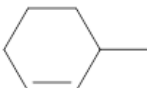


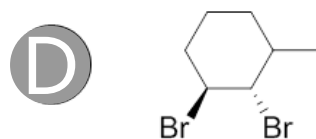
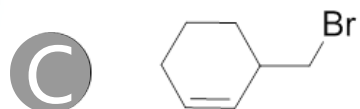
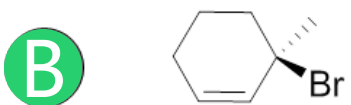
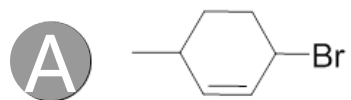
单选题 2分

反应  $\xrightarrow[h\nu]{\text{NBS}}$ 的主要产物是 ()



单选题 2分

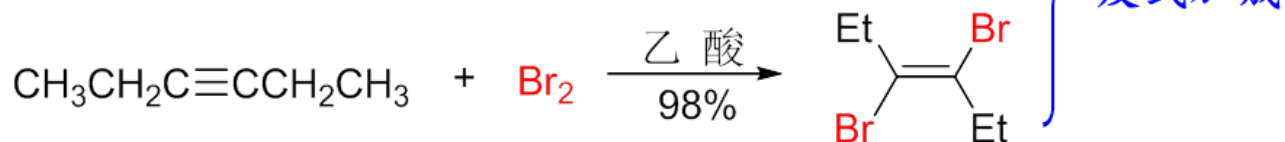
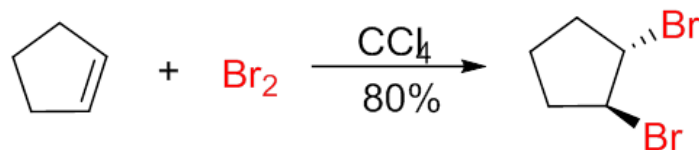
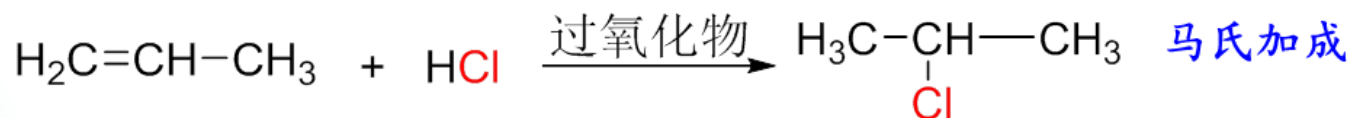
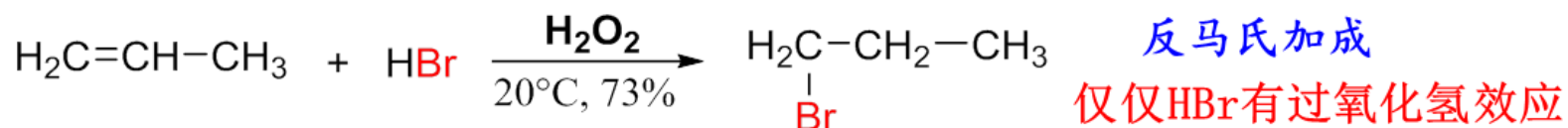
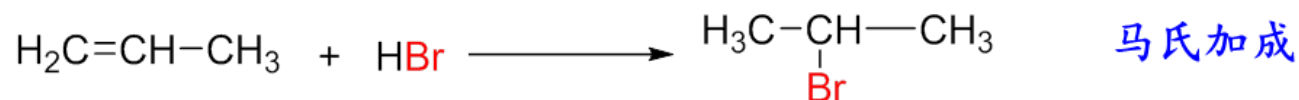
反应  $\xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{Br}_2 / h\nu}$ 的主要产物是 ()



8. 卤代烃

8.2 卤代烃的制备方法

(2) 烯烃或炔烃与HX或X₂的加成反应



不饱和烃与HX或者X₂的加成反应是合成卤代烃的一种常用方法。

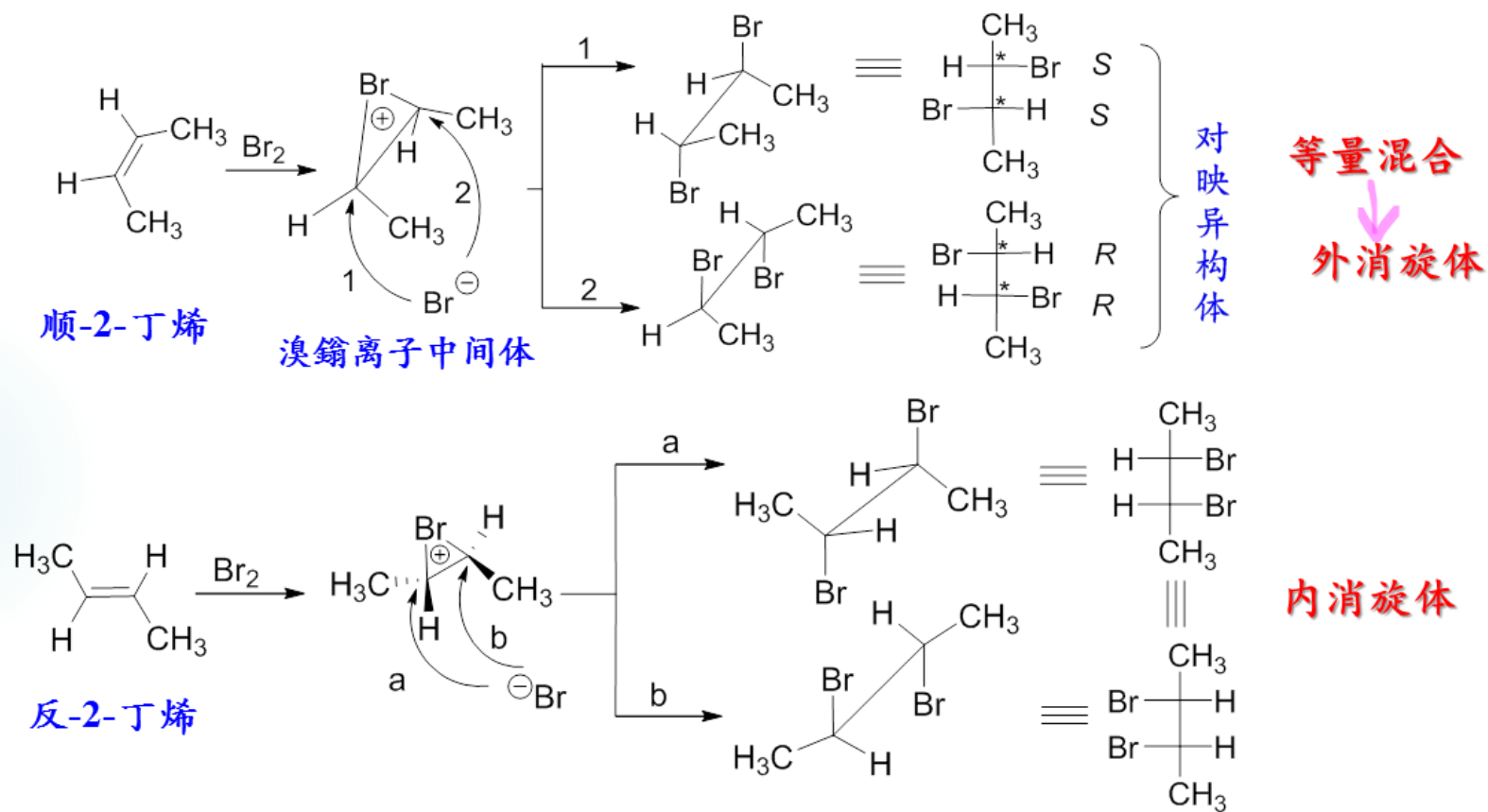
单选题 2分

下列哪个化合物与 Br_2/CCl_4 的反应可以生成外消旋体？

- ☐ A 顺-2-丁烯
- ☒ B 反-2-丁烯
- ☐ C 2-丁烯
- ☐ D 1-丁烯

8. 卤代烃

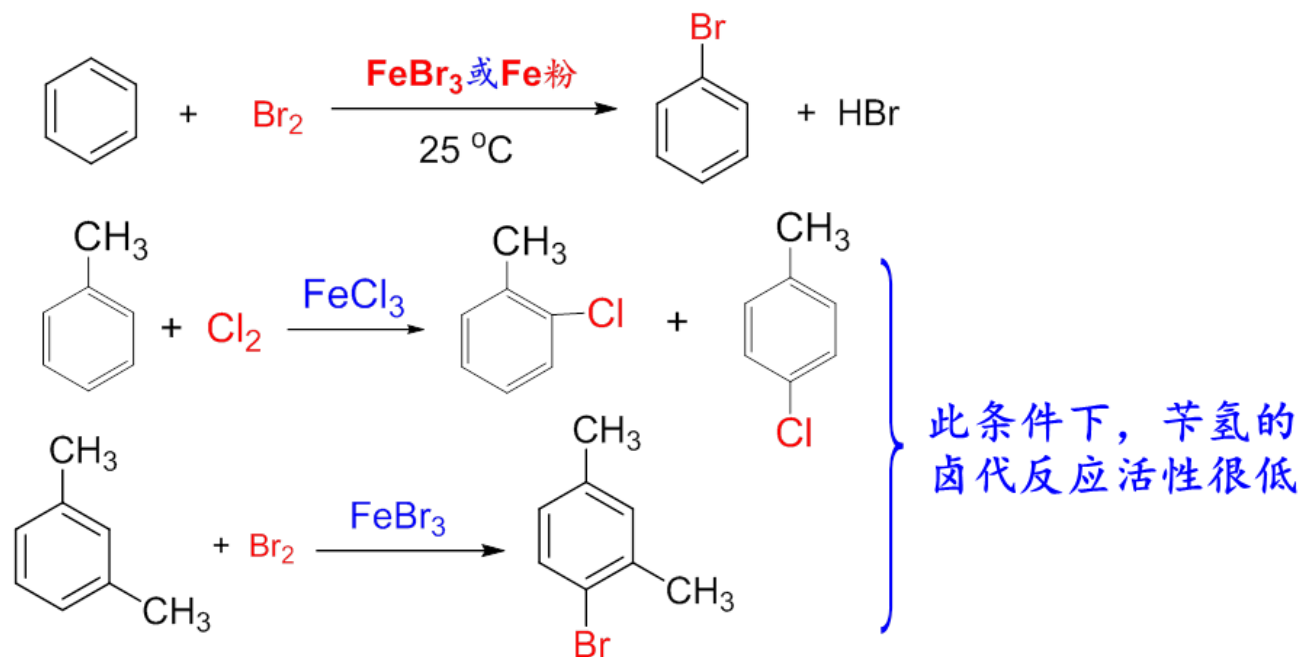
8.2 卤代烃的制备方法



8. 卤代烃

8.2 卤代烃的制备方法

(3) 芳烃与 X_2 的亲电取代反应

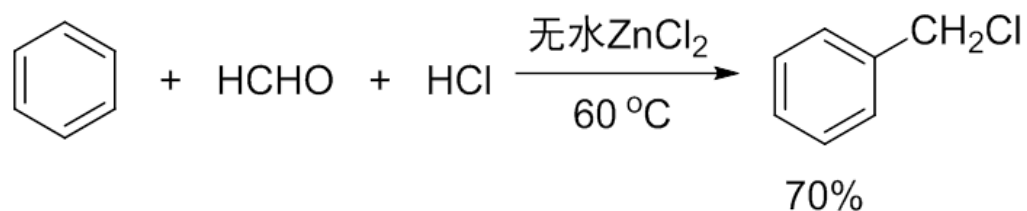


芳烃与 X_2 的亲电取代反应是合成卤代芳烃的一种常用方法。

8. 卤代烃

8.2 卤代烃的制备方法

(4) 苄基型卤代烃制备



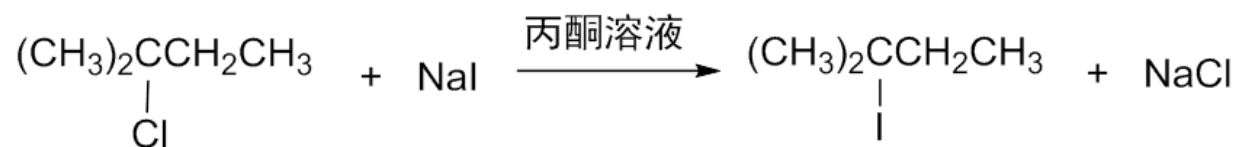
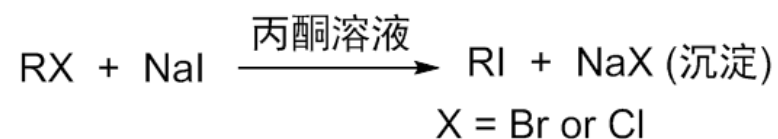
芳烃、甲醛及氯化氢在无水ZnCl₂存在下发生反应，可直接在芳环上导入氯甲基，这个反应叫做氯甲基化反应。

8. 卤代烃

8.2 卤代烃的制备方法

8.2.2 由卤代烷的互换制备

卤代烷能发生卤素原子的交换反应，从一些易得的卤代烷(如氯代烷和溴代烷)制备难得的碘代烷。

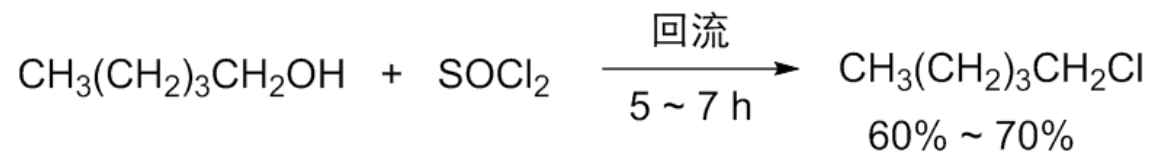
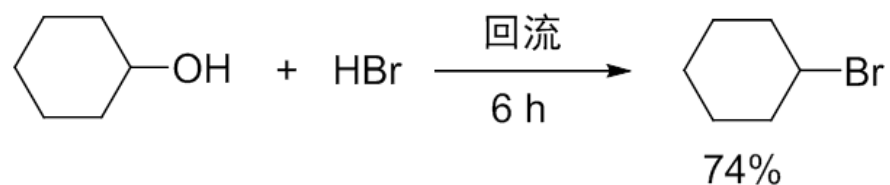


8. 卤代烃

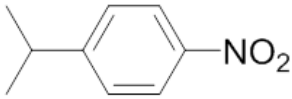
8.2 卤代烃的制备方法

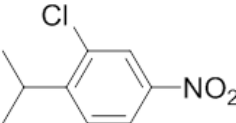
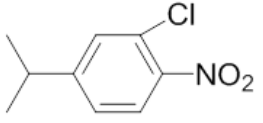
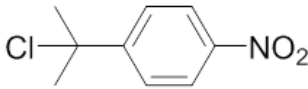
8.2.3 从醇制备

醇的羟基被卤原子置换可得到相应的卤代烃，是制备卤代烃的一个重要方法。



单选题 2分

反应  $\xrightarrow[\text{Fe}]{\text{Cl}_2}$ 的主要产物是 ()

- A** 
- B** 
- C** 
- D** 