

第九章

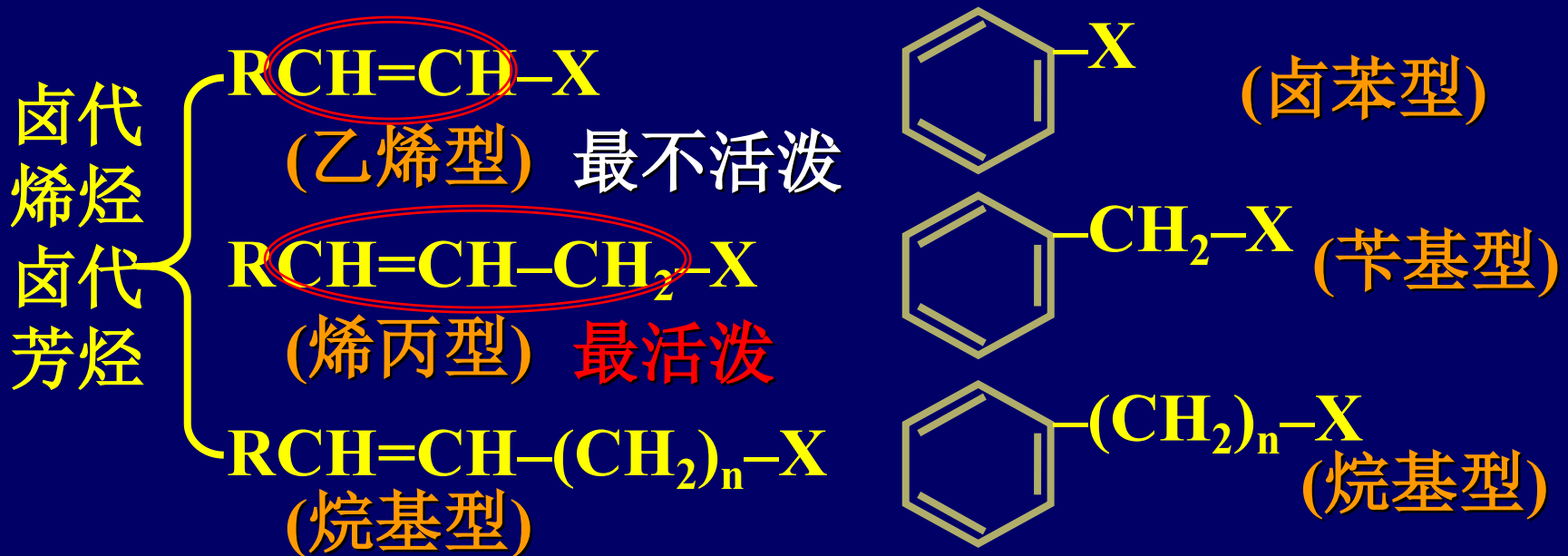
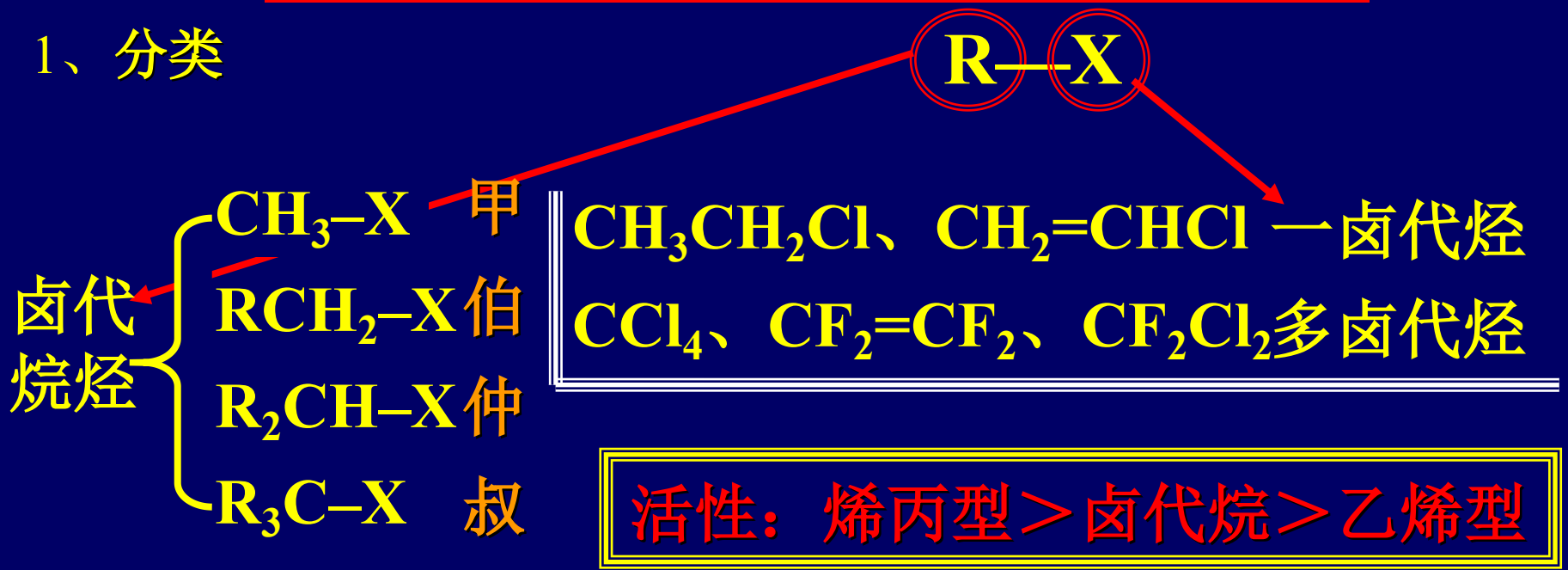
卤代烃

本章重点内容

- 一、卤代烃的分类、命名和异构
- 二、卤代烃的反应(重点)
- 三、亲核取代反应机理(重点、难点)
- 四、一卤代烯烃和一卤代芳烃
- 五. 卤代烃的制备
- 六. 有机金属化合物

一、卤代烃的分类、命名和异构

1、分类



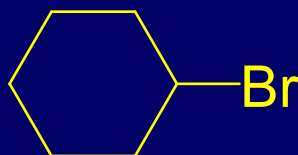
2、命名

①、习惯命名

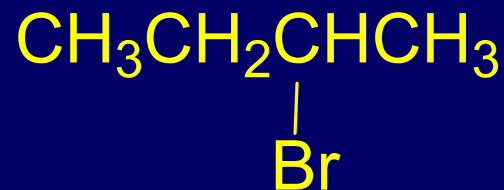
规则：先叫取代基后叫卤素。



叔丁基氯



环己基溴



仲丁基溴

注意：



氯仿



溴仿



碘仿



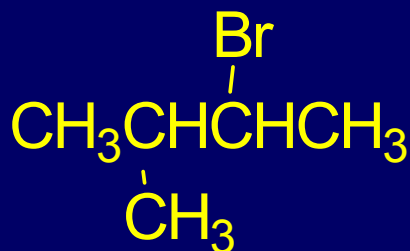
全氟丙烷

②系统命名

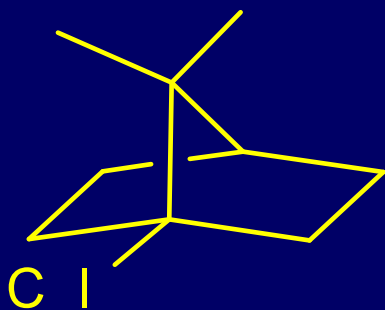
规则：卤素原子作为取代基，母体为烃。



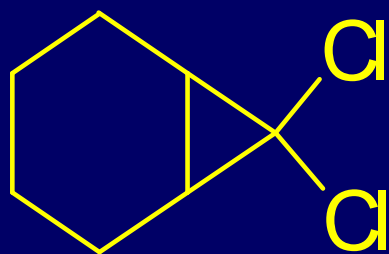
1-氯丁烷



2-甲基-3-溴丁烷



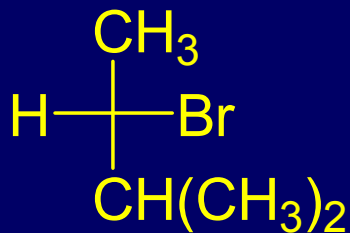
7,7-二甲基-1-氯二环[2.2.1]庚烷



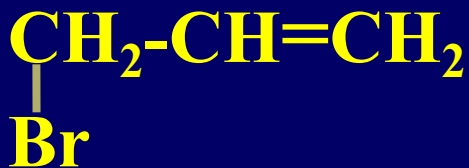
7,7-二氯二环[4.1.0]庚烷



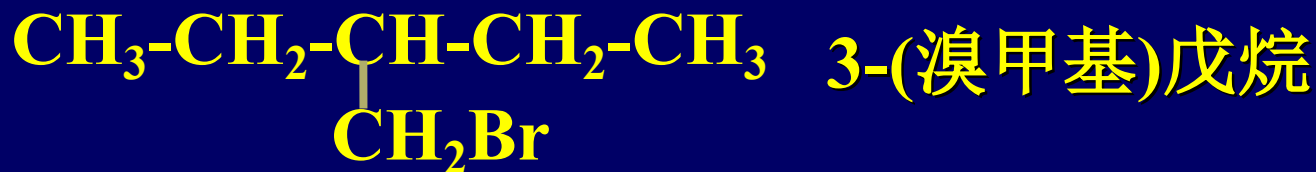
顺-1-甲基-2-氯环己烷



(S) -2-甲基-3-溴丁烷



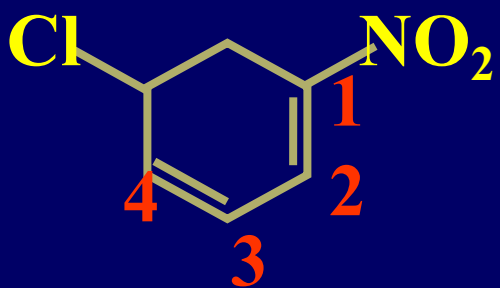
3-溴-1-丙烯



3-(溴甲基)戊烷



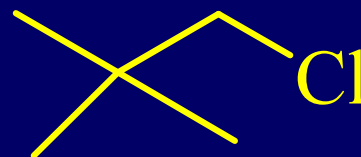
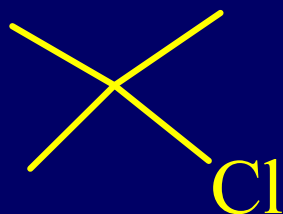
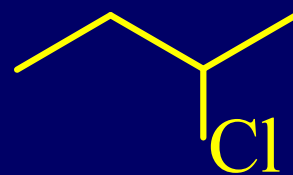
2-甲基-3-氯丁烷



1-硝基-5-氯-1,3-环己二烯

3、异构

{ 氯原子位置不同产生
 { 碳链骨架不同产生



二、卤代烃的性质

(一)、物理性质

蒸汽有毒，对人的肝脏损害大；焰色反应，都有颜色；沸点高， d 大；溶解度：不溶于水，能溶于醇，醚，烃类等有机溶剂。



键长 :(\AA) 1.39 1.78 1.93 2.14

偶极矩 (D) --- 1.86 1.79 1.64

键的极性： \longrightarrow 减小

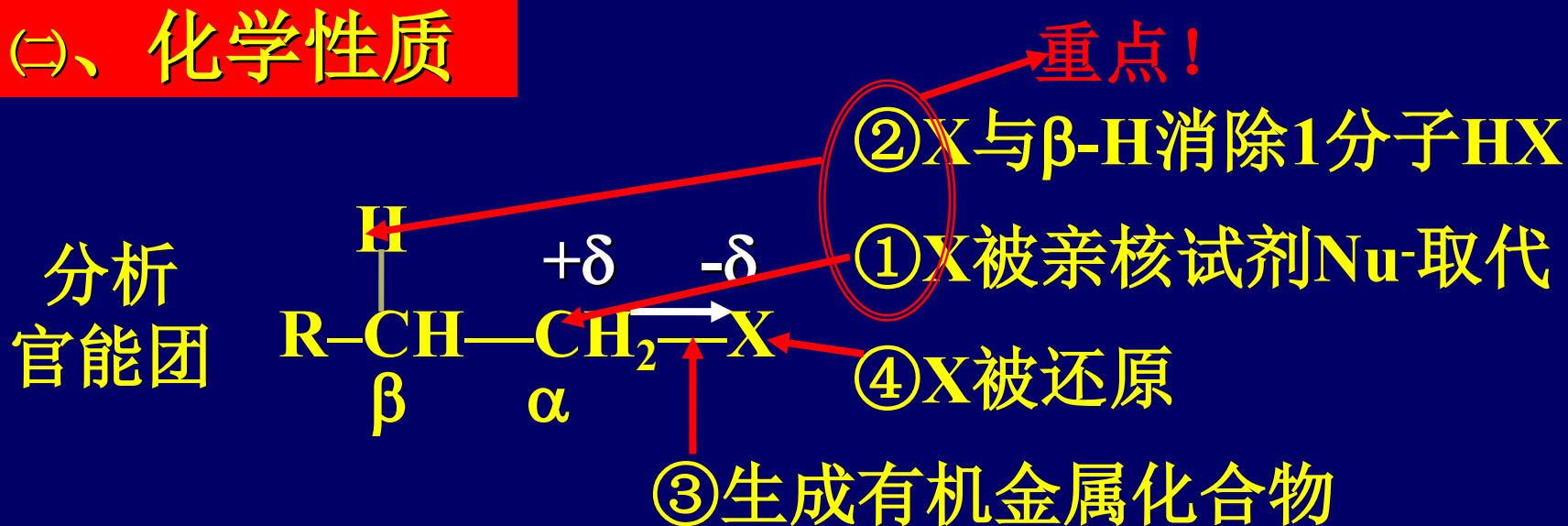
键长： \longrightarrow 增加

极化度： \longrightarrow 增加

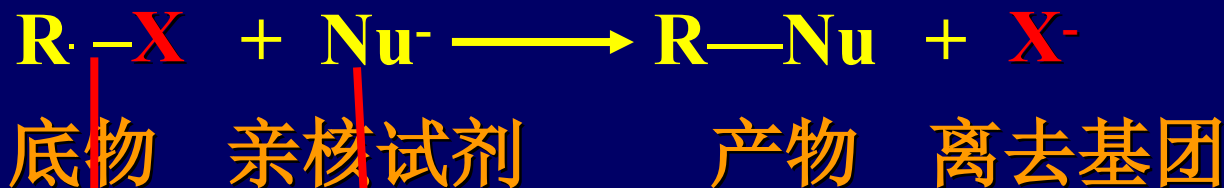
键能： \longrightarrow 减弱

化学活性： \longrightarrow 增强

(二)、化学性质

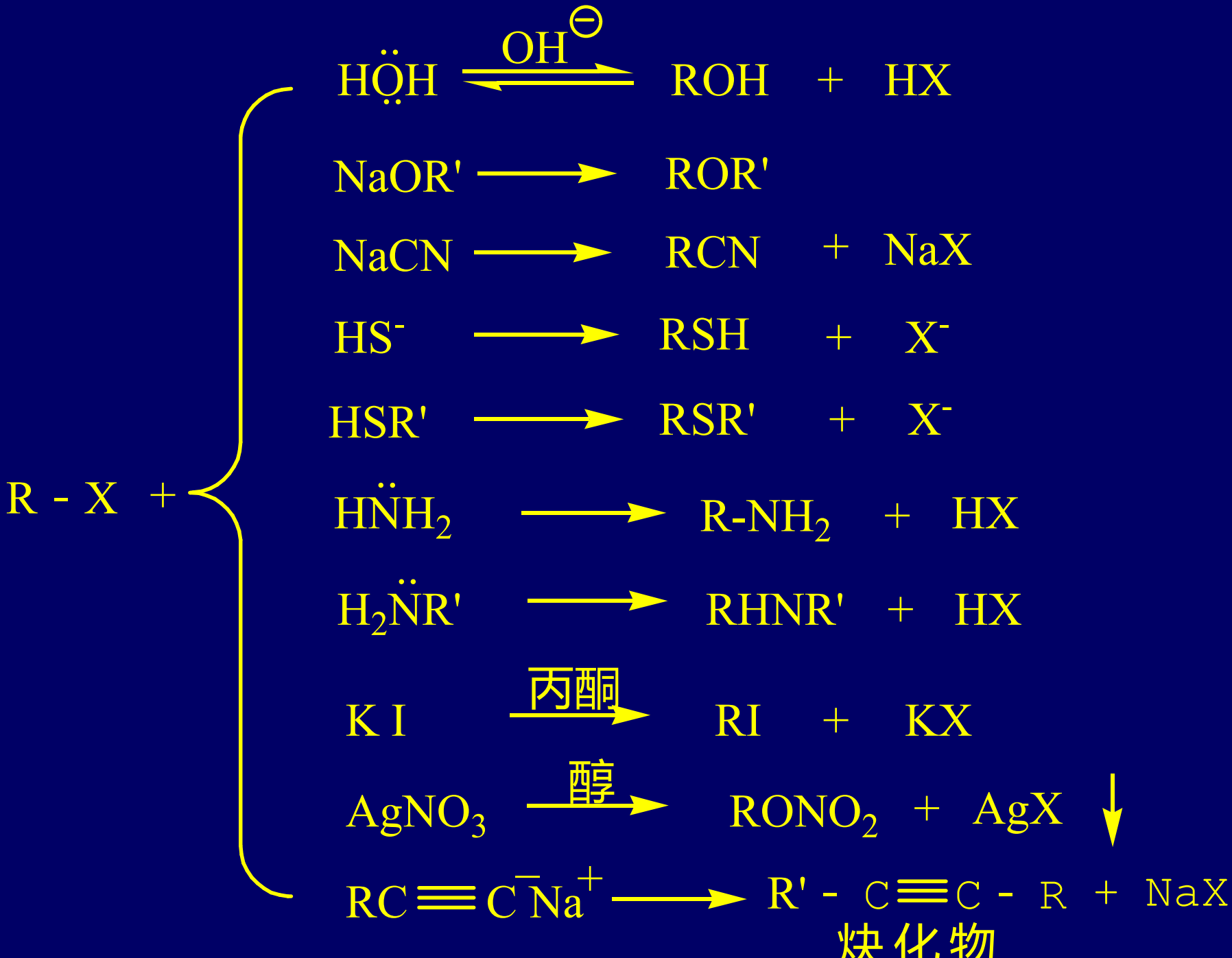


1、亲核取代反应



$-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{ONO}_2$

不同卤代烃反应活性: $\text{R}-\text{I} > \text{R}-\text{Br} > \text{R}-\text{Cl}$



练习:

(3)

1-氯戊烷

2-溴丁烷

1-碘丙烷

白色沉淀

淡黄色沉淀

黄色沉淀

反应
能力
差异

不同卤素 $R-I > R-Br > R-Cl$

不同烃基结构 $RCH=CH-CH_2-X \approx R_3C-X >$

$R_2CH-X > RCH_2-X > RCH=CH-X$

反应
现象
差异

室温即反应: $R-I$; $RCH=CH-CH_2-X$; R_3C-X

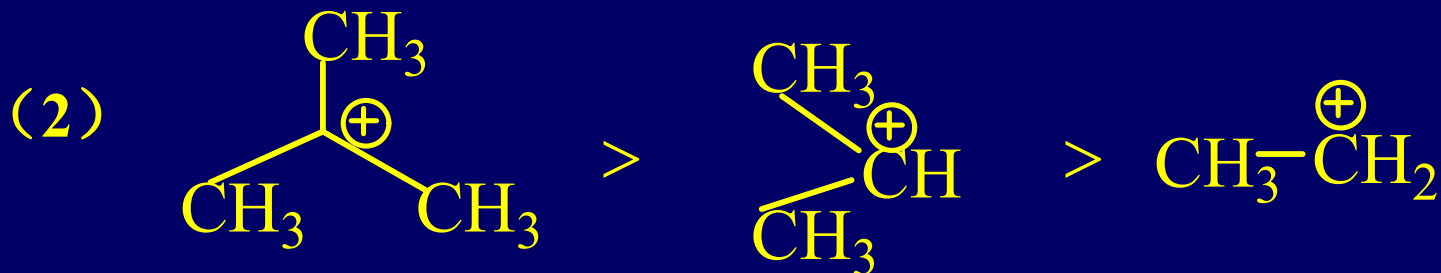
加热可反应: R_2CH-X ; RCH_2-X ($X=Cl, Br$)

加热不反应: $RCH=CH-X$; CH_2X_2

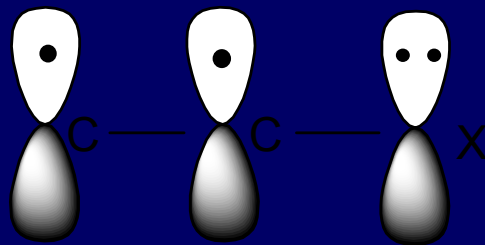
为什么烯丙式卤代烃特别活泼，而乙烯式的卤代烃不活泼呢？

解释

(1) 烯丙型卤代烃：中间体碳正离子稳定性好，容易生成。



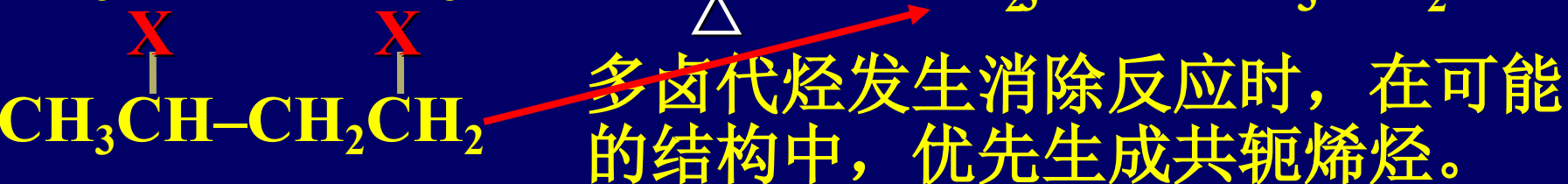
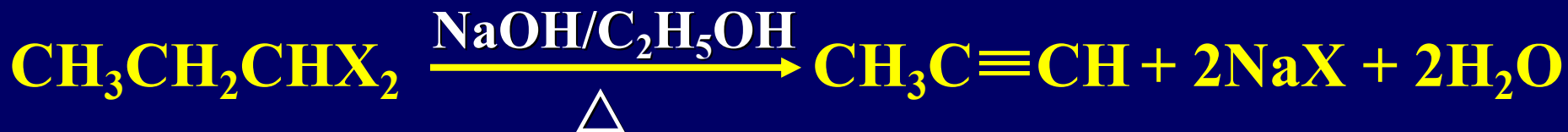
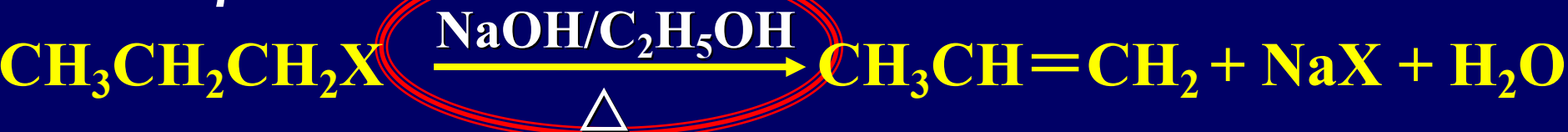
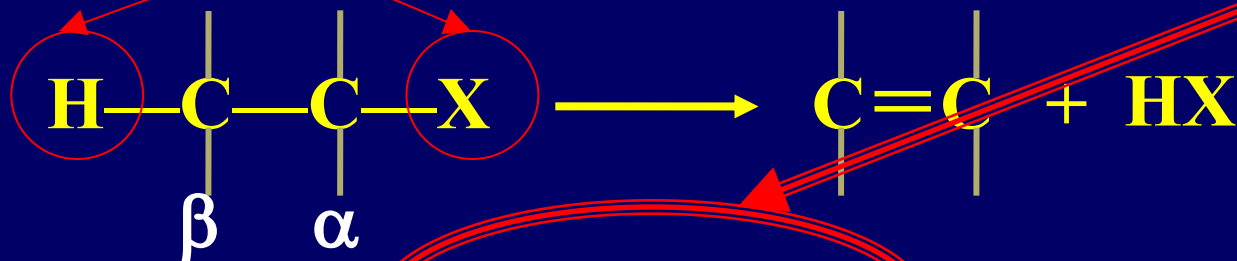
(3) 乙烯型：



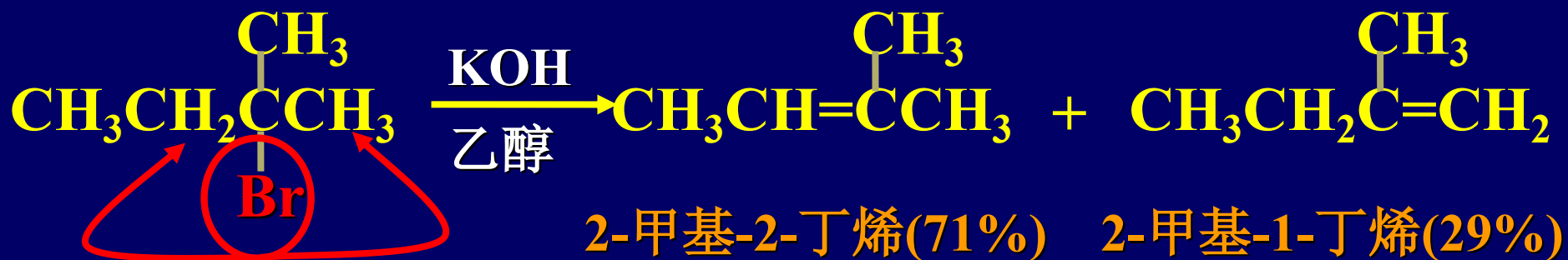
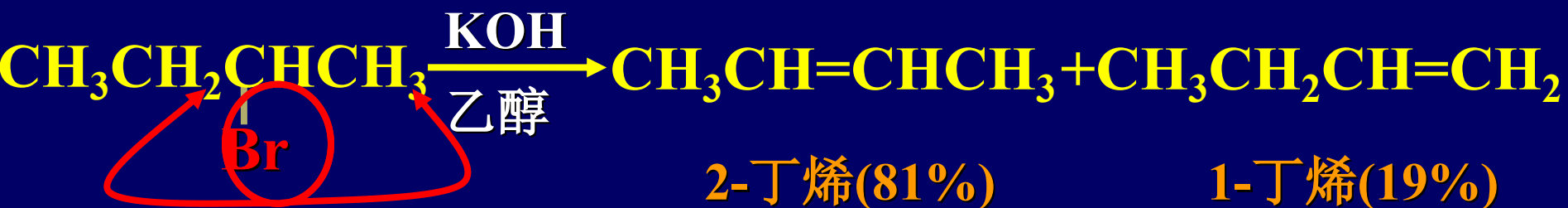
$p \sim \pi$ 共轭体系，C—X键之间的电子云密度由于共轭作用而增大，因此键能增大，不易断裂，稳定性增强。

2、β-消除反应

注意比较：水解条件—NaOH/H₂O

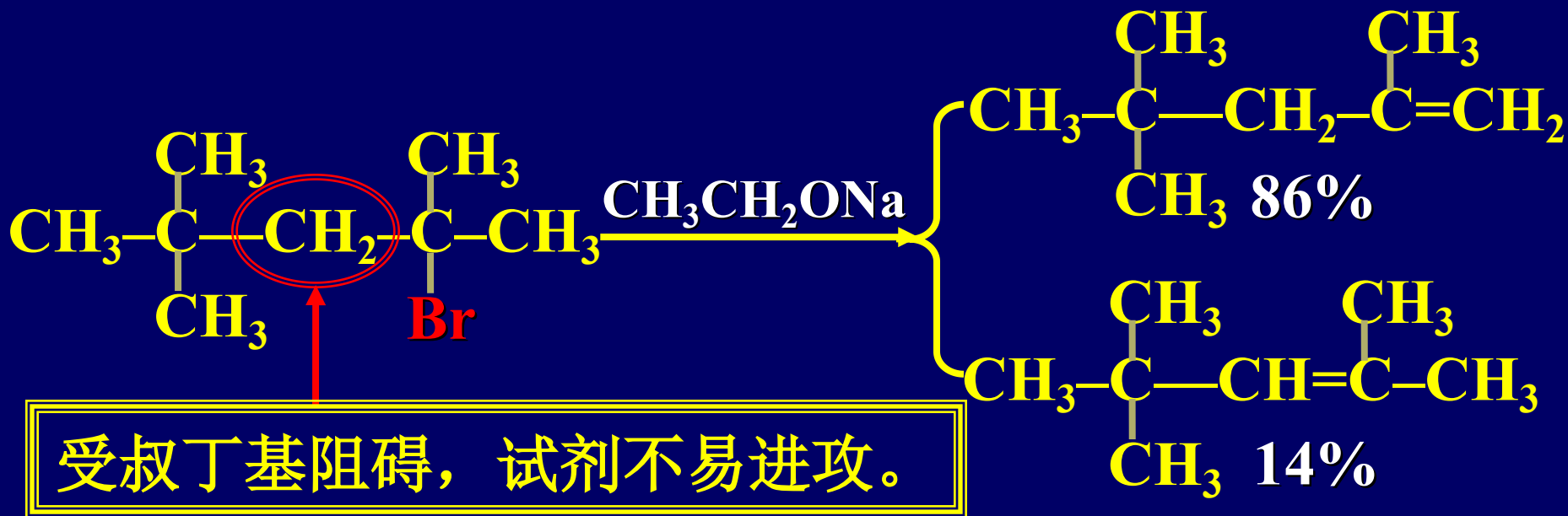


不同烷基结构的卤代烃消除反应活性：叔 > 仲 > 伯



查伊采夫规则：卤代烷脱去HX时，脱去含H最少的β-C上的H。生成双键连烷基最多的烯烃。

当 β -H受到较大基团空间阻碍时，以反查产物为主。



3、与金属反应

含C—M键叫做有机金属化合物

(1) 与Na反应

R-Na太活泼，难以单独存在。



使用相同的伯卤烷，合成高级偶数碳烷烃。

(2) 与Mg反应



烷基卤化镁

格利雅试剂

(1912年荣获Nobel Prize)

反应活性: $\text{R-I} > \text{R-Br} > \text{R-Cl}$

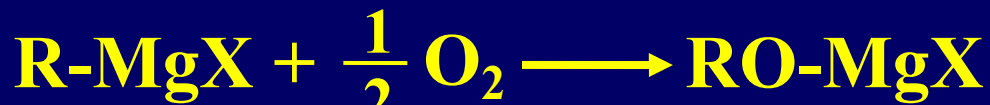
烯丙型 \approx 叔 $>$ 仲 $>$ 伯 $>$ 甲基 $>$ 乙烯型

以四氢呋喃作溶剂也可反应

① 格利雅试剂与活泼H的反应

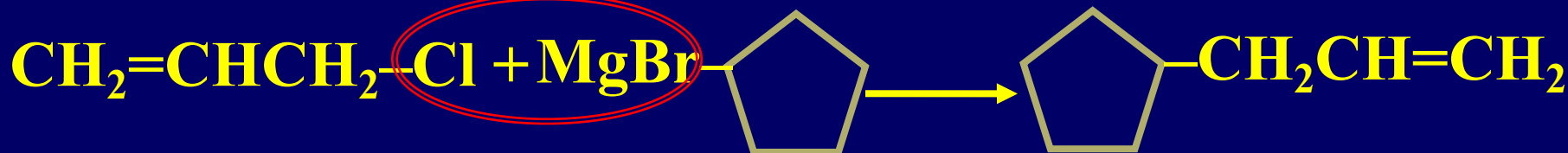


② 格利雅试剂与O₂、CO₂作用

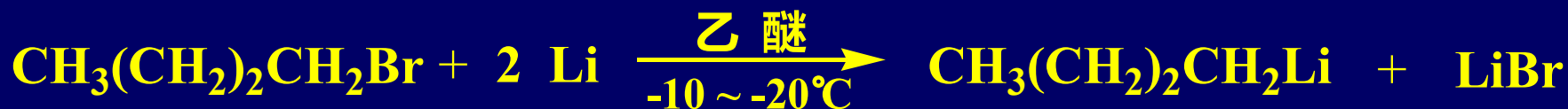


格利雅试剂要避免与空气接触

③ 格利雅试剂与活泼卤代烃作用



(3) 与Li的反应



与Grignard试剂相似，烷基锂亦很活泼，易于被空气氧化，遇水、酸、醇、氨等含活泼氢的化合物则分解，因此在制备和使用时，通常用 N_2 或 H_2 保护。

(4) 二烷基铜锂

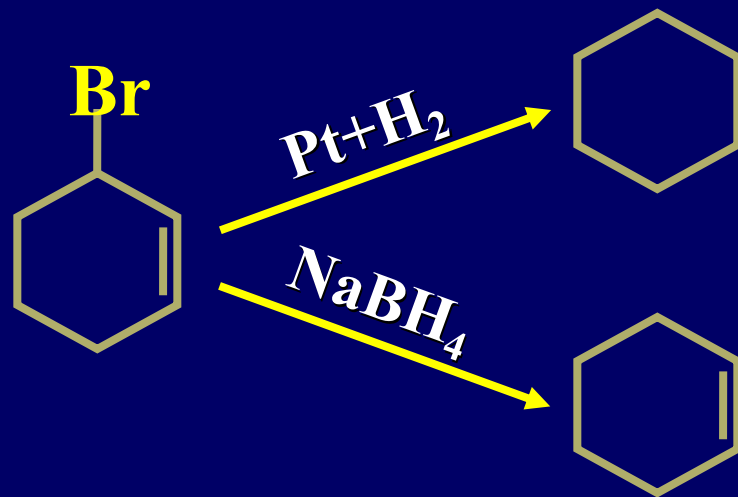


二烷基铜锂是一种优良的烷基化试剂，具有碱性，它与卤代烃作用，可用于合成烷烃或烯烃。分子中含有 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 和孤立双键的卤代烃衍生物仍能发生此反应，而这些官能团却不受影响。若用乙烯式卤代烃反应，则反应后烯烃的构型不变。

4、卤代烃的还原反应

常用的还原反应条件：

- ① LiAlH_4 (四氢铝锂, 无水溶剂中行);
- ② NaBH_4 (硼氢化钠, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOEt}$ 不影响);
- ③ $\text{Pt} + \text{H}_2$;



三、亲核取代反应历程(nucleophilic-substitution)

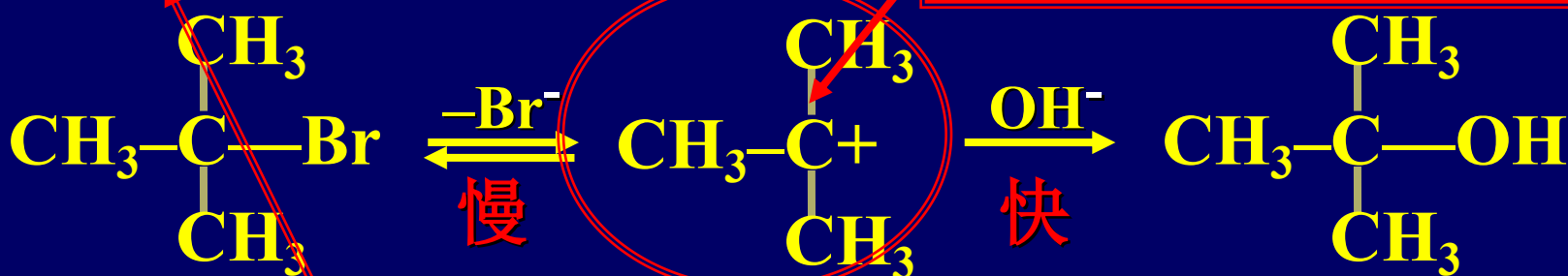
亲核取代反应历程——存在两种反应历程，

单分子亲核取代($\text{S}_{\text{N}}1$)

双分子亲核取代($\text{S}_{\text{N}}2$)

1、S_N1反应历程(分两步完成)

决定反应速率的关键



反应速率只和(CH₃)₃C-Br的浓度有关

$$v = k \times [\text{RX}] \text{ (一级反应)}$$

S_N1反应的特点:

- ①、属于单分子反应。
- ②、反应分两步进行。
- ③、有正碳离子生成。
- ④、产物构型外消旋化。

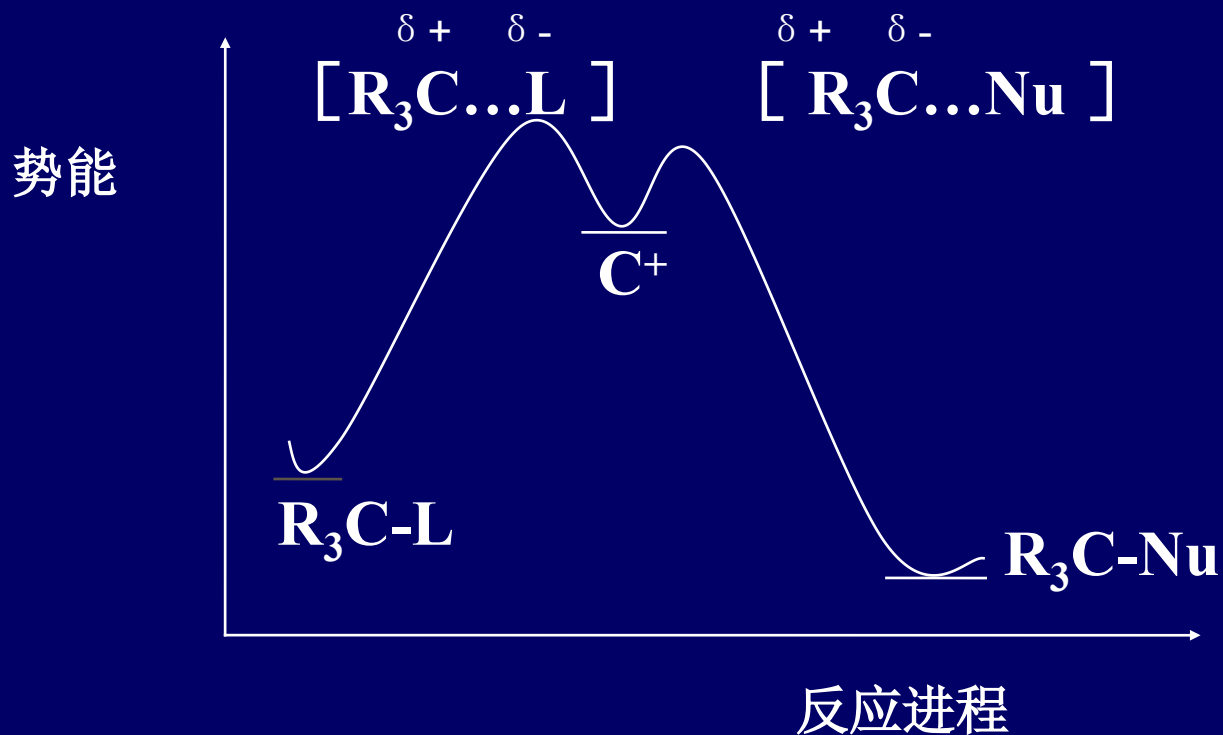
S_N1 反应的难易：取决于正碳离子的稳定性。

正碳离子稳定性顺序： 3° 正碳离子 $>$ 2° $>$ 1° $>$ $^+\text{CH}_3$

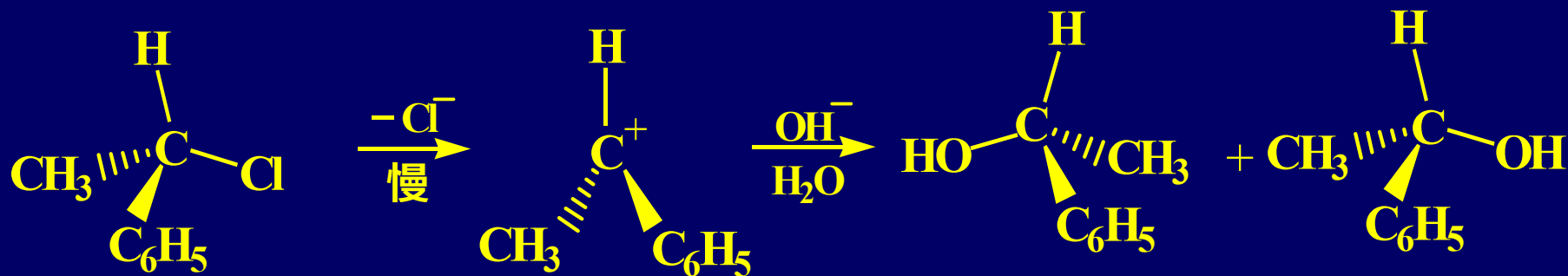
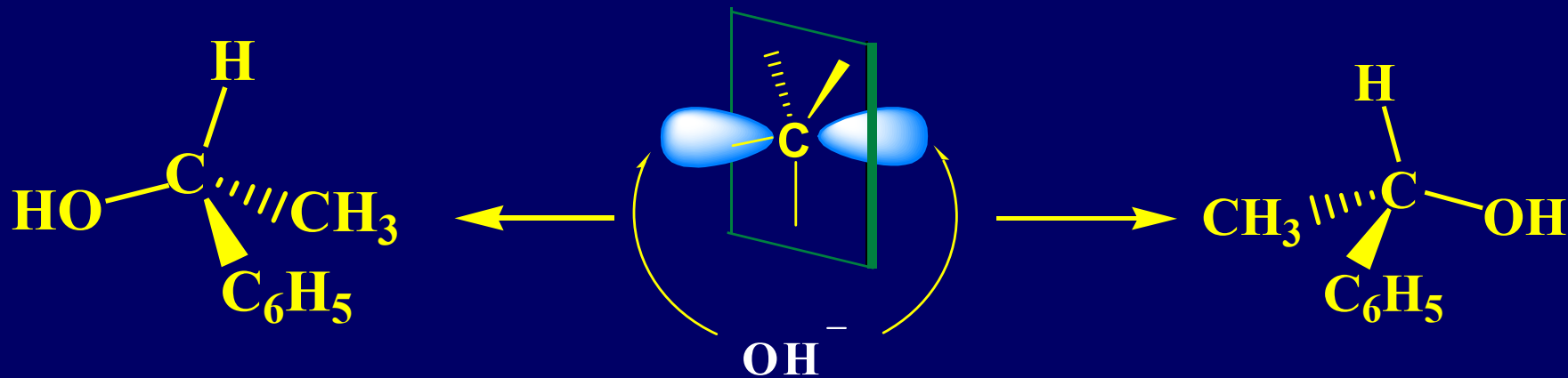
不同卤代烷进行 S_N1 的相对速度：

叔卤代烷 $>$ 仲 \sim $>$ 伯 \sim $>$ CH_3X

S_N1 反应中的势能变化图



S_N1 反应的立体化学



构型转化

构型保持

S_N1 反应的立体化学特征:

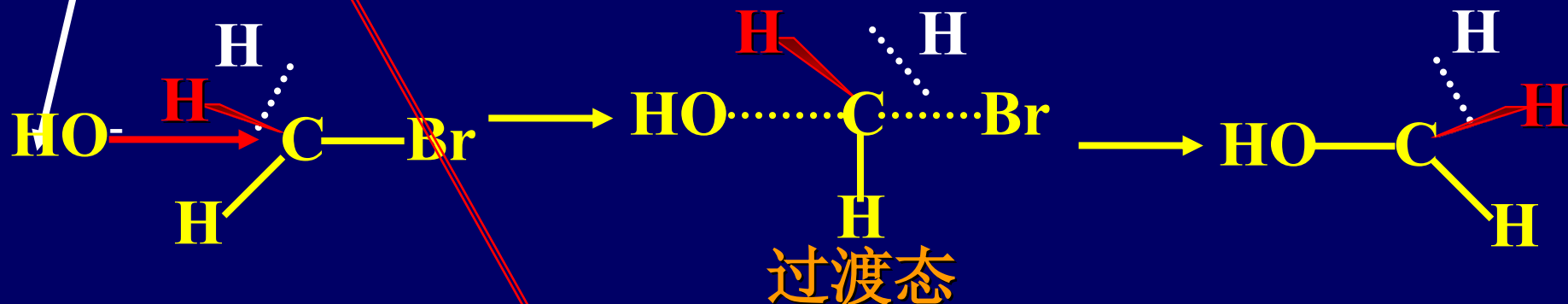
外消旋化合物

2、S_N2反应历程

(一步完成)

为什么是从背面进攻？

产物构型翻转
瓦尔登转化



反应速率不仅和CH₃-Br的浓度，还和OH⁻的浓度有关

$$v = k \times [RX] \times [Nu^-] \text{ (二级反应)}$$

S_N2反应历程的特点：

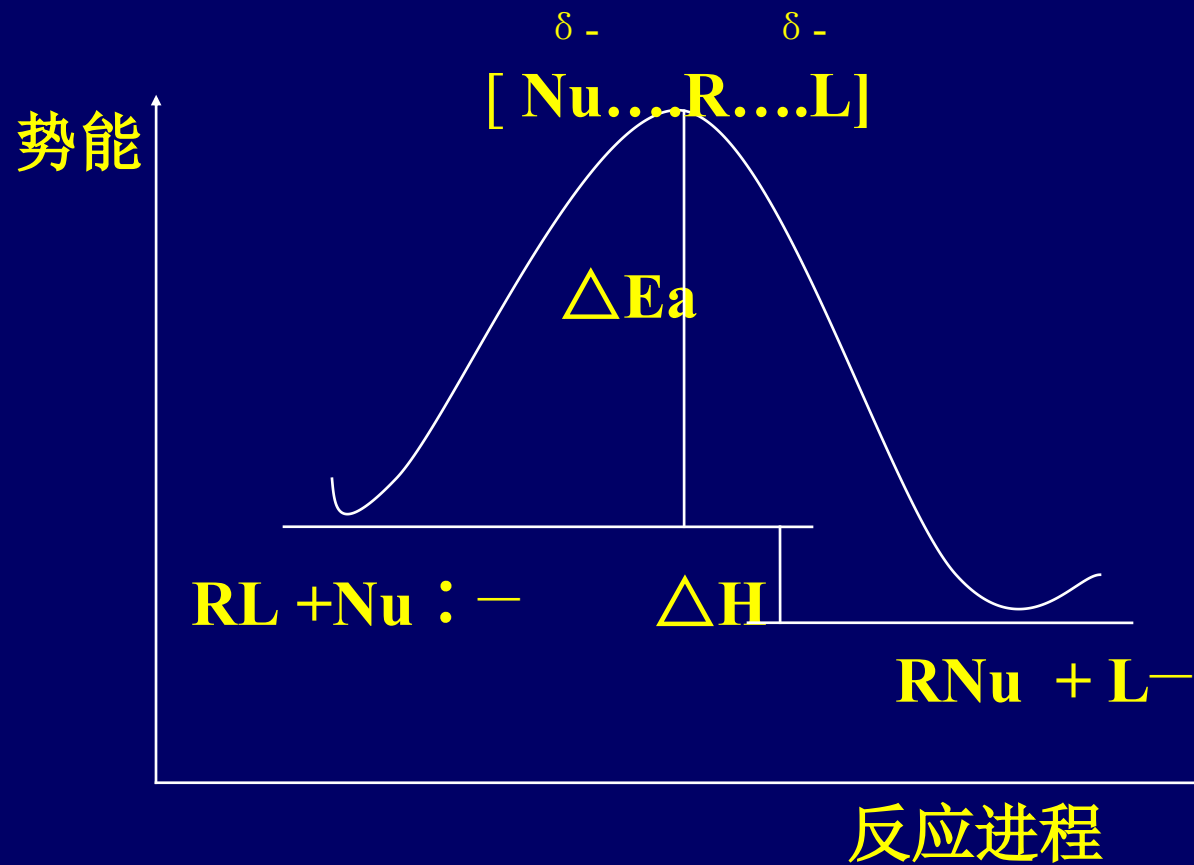
- ①、属于双分子反应。
- ②、反应一步完成。
- ③、反应过程伴随构型转化。

S_N2 反应的难易取决于卤代烷的空间位阻的大小，空间位阻愈小，愈易按 S_N2 反应。

空间位阻大小的顺序： $CH_3X < \text{伯卤代烷} < \text{仲} \sim < \text{叔} \sim$

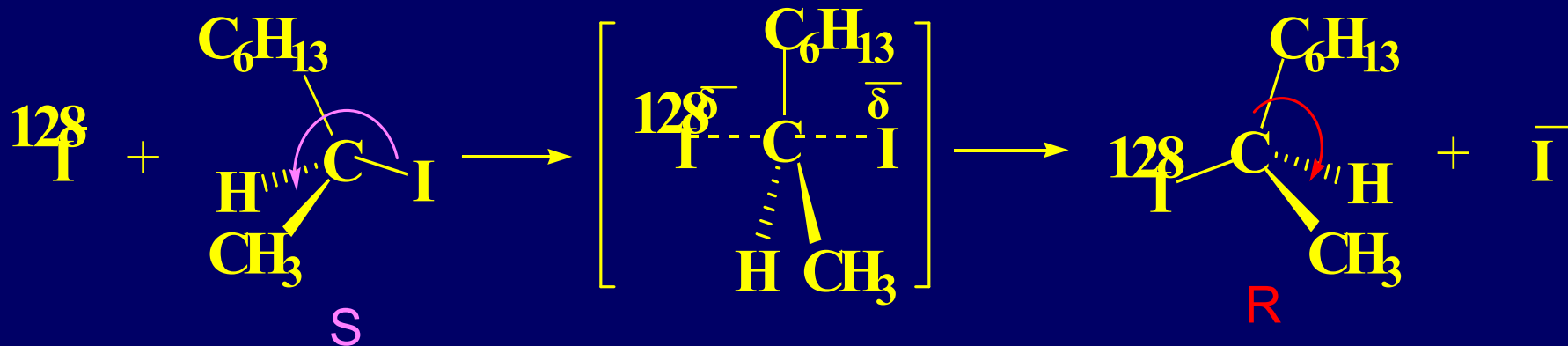
不同卤代烷 S_N2 反应的相对速度： $CH_3X > \text{伯卤代烷} > \text{仲} \sim > \text{叔} \sim$

S_N2 反应中的势能变化图



由图可见，在 S_N2 反应中，新键的形成和旧键的断裂是同时进行的，是一个一步完成的反应。

S_N2 反应的立体化学:

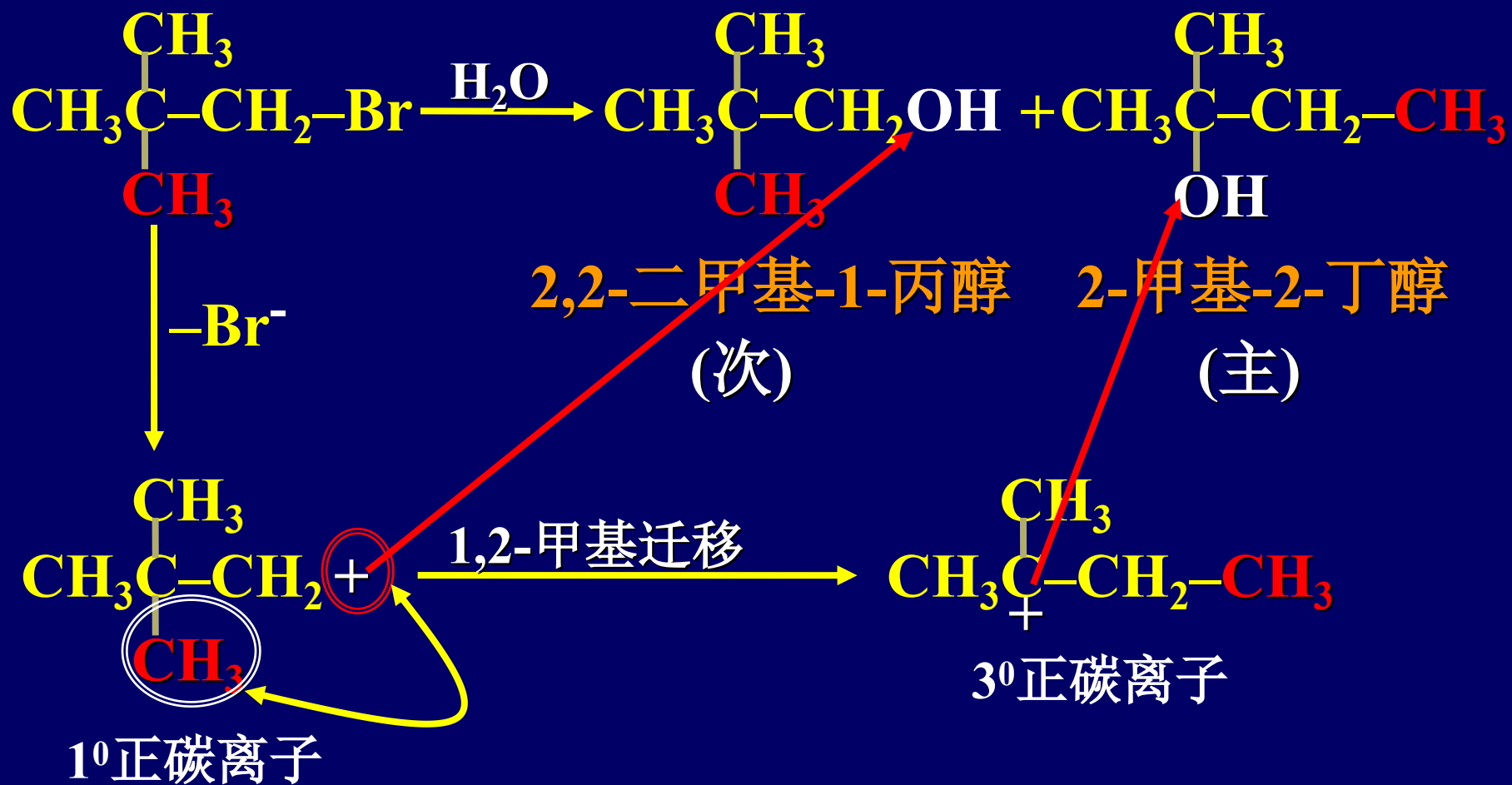


S_N2 反应的立体化学特征:

构型反转 (亦称瓦尔登Walden转化)。

3、支持S_N1、S_N2历程的证据

(1) S_N1的证据——正碳离子的重排

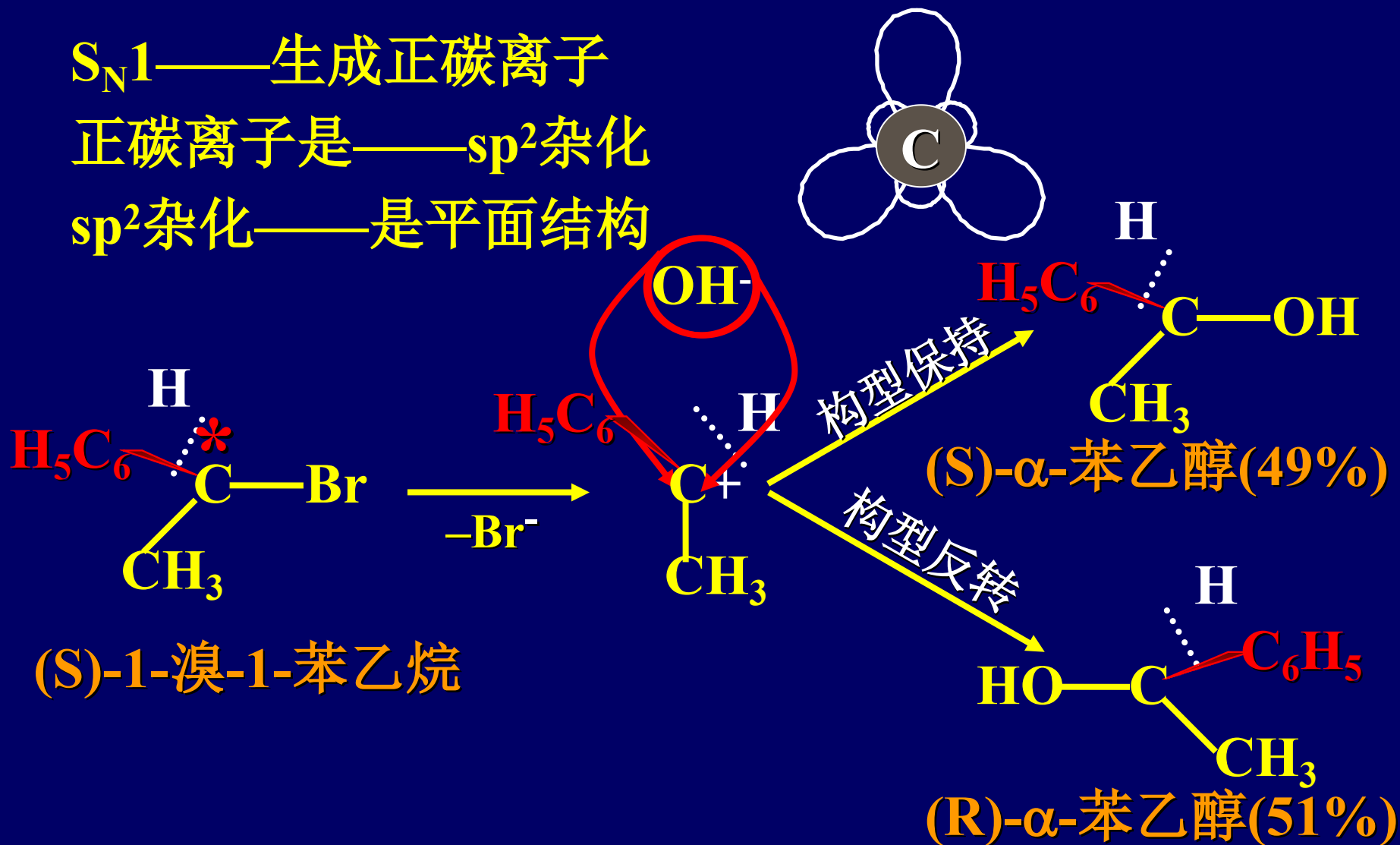


(2) S_N1的证据——光活性物质的取代产物没有旋光性

S_N1——生成正碳离子

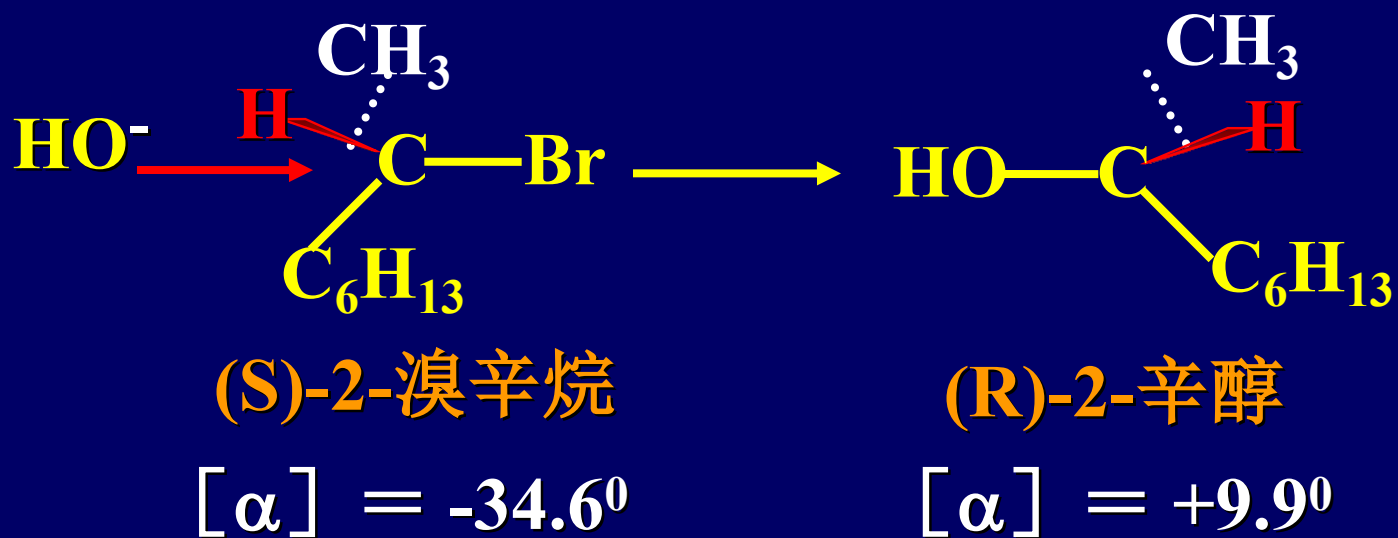
正碳离子是——sp²杂化

sp²杂化——是平面结构

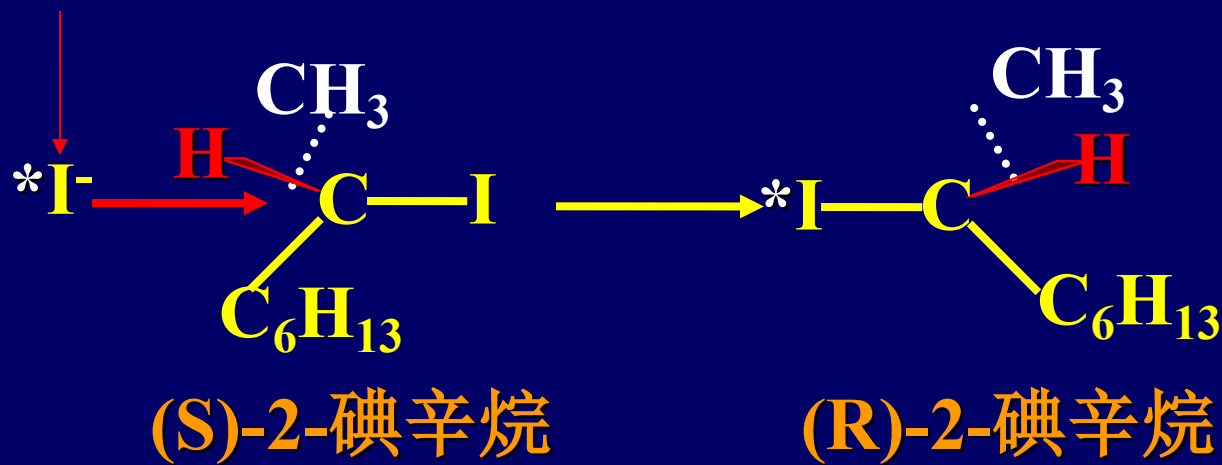


最终产物得到的是外消旋体的混合物

(3) S_N2的证据——得到构型反转的产物



碘同位素



消旋化速率
恰好是取代
反应速率的
二倍

4、烷基结构对S_N1和S_N2的影响

按S_N1反应活性:

烯丙型 > 叔 > 仲 > 伯 > CH₃X > 乙烯型

	CH ₃ Br	CH ₃ CH ₂ Br	(CH ₃) ₂ CHBr	(CH ₃) ₃ CBr
S _N 1速率	1.0	1.7	45	1 × 10 ⁸

用电子效应解释: C⁺的稳定性——

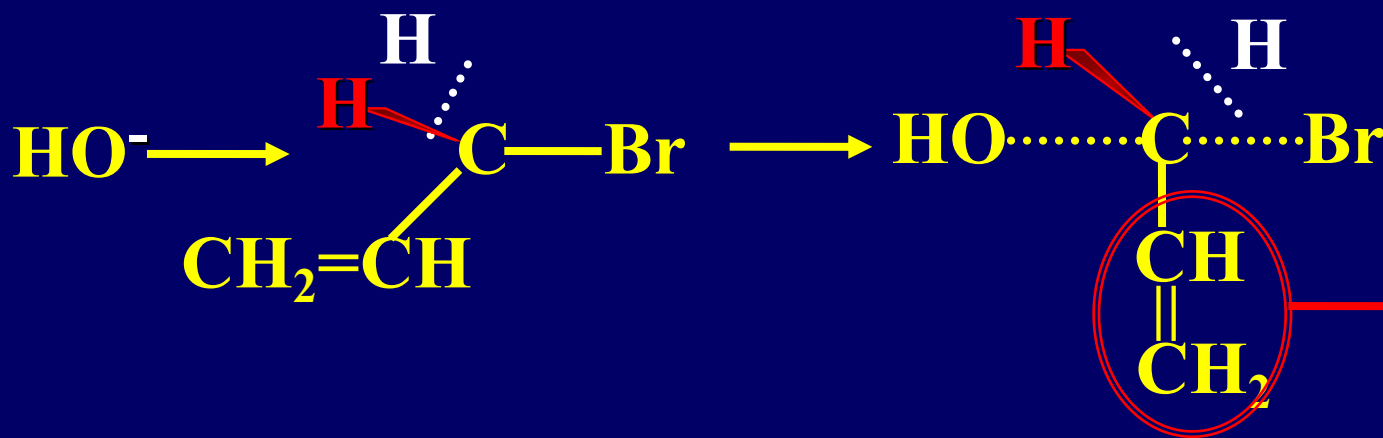


按S_N2反应活性:

烯丙型 > CH₃X > 伯 > 仲 > 叔 > 乙烯型

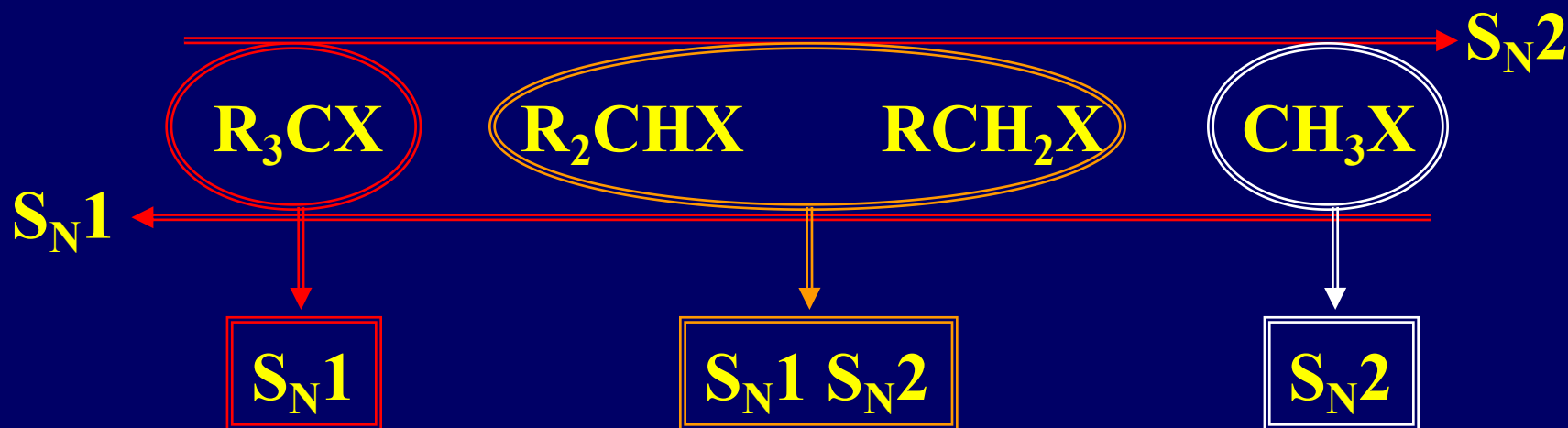
	CH ₃ Br	CH ₃ CH ₂ Br	(CH ₃) ₂ CHBr	(CH ₃) ₃ CBr
S _N 2速率	150	1.0	0.01	0.001

用空间效应解释——空间阻碍越大，越不利于S_N2。



有助于分散电荷，使过渡态稳定。

不同烷基结构的反应趋势



空间阻碍对 S_N2 反应速率的影响

CH_3CH_2Br	$CH_3CH_2CH_2Br$	$(CH_3)_2CHCH_2Br$	$(CH_3)_3CCH_2Br$
1.0	0.28	0.030	0.000042

5、其他因素对S_N1和S_N2的影响

凡是有利于生成C⁺，使C⁺稳定的因素，都有利于S_N1。



反应活性：叔 > 仲 > 伯 > CH₃X (都按S_N1反应)

Ag⁺能够促使C⁺的生成

极性溶剂，通过溶剂化作用使C⁺稳定



反应活性：CH₃X > 伯 > 仲 > 叔 (都按S_N2反应)

极性溶剂，有利于S_N1；非极性溶剂，有利于S_N2。

练习1: 下列叙述, 属于哪一种亲核取代反应机理的特点(S_N1 还是 S_N2)?

S_N2 ①产物的构型完全转化

S_N1 ②有重排产物

S_N2 ③碱浓度增加, 反应加速

S_N1 ④叔卤烷速率大于仲卤烷

S_N1 ⑤得到外消旋产物

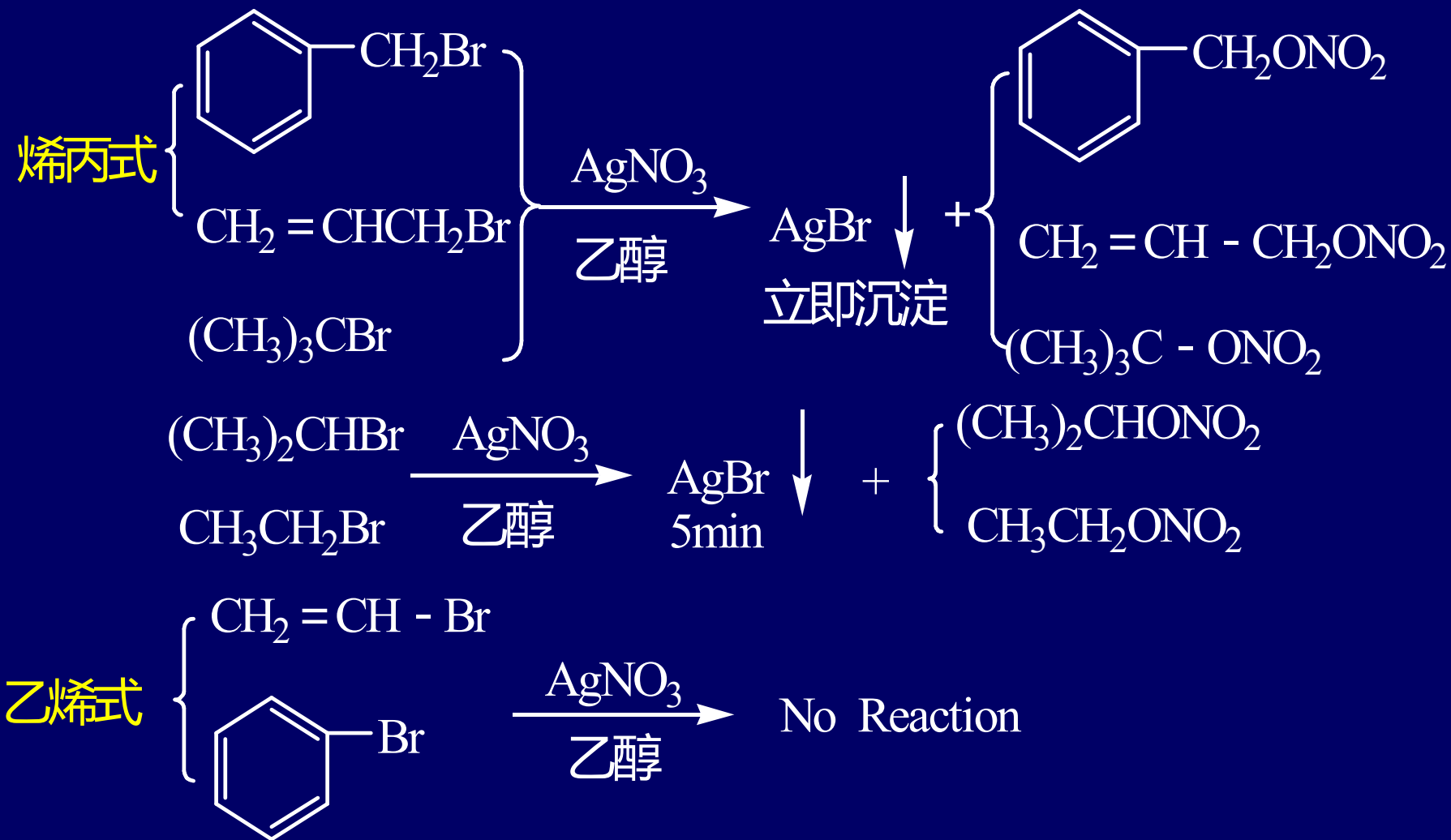
S_N2 ⑥反应不分阶段, 一步完成

S_N1 ⑦反应的能量曲线有两个能量高峰

S_N2 ⑧非极性溶剂中更有利于反应

四、一卤代烯烃和一卤代芳烃

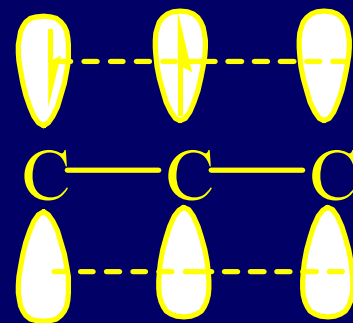
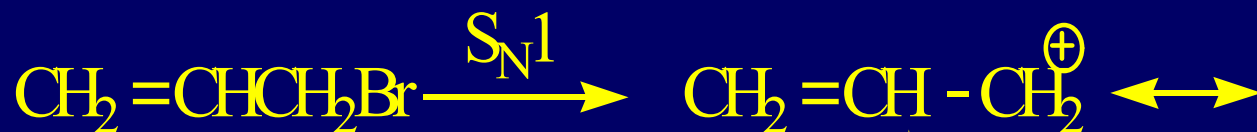
实验事实：



结论：烯丙式卤代烃 > 叔卤代烃 > 仲卤代烃 > 伯卤代烃 > 乙烯式卤代烃

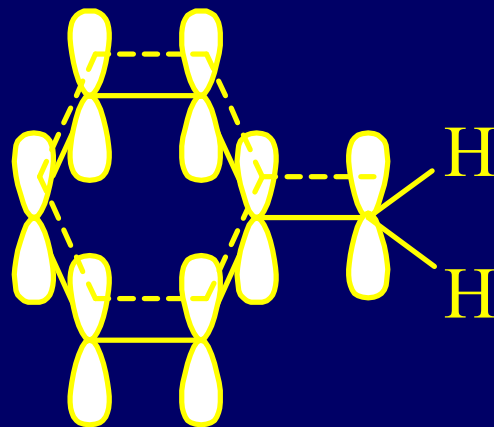
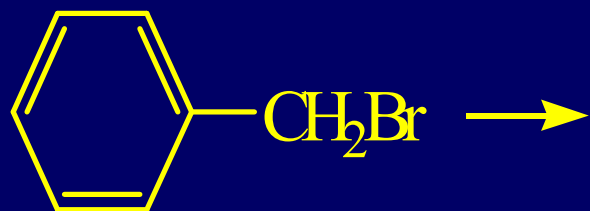
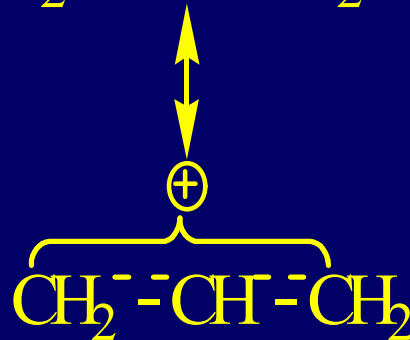
为什么烯丙式卤代烃特别活泼，而乙烯式的卤代烃不活泼呢？

烯丙式卤代烃（卤原子活泼）



p - π 共轭

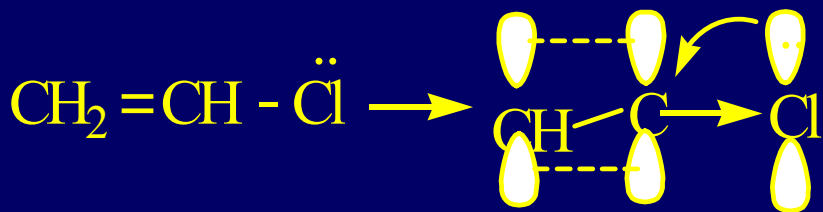
C - Br 易断裂



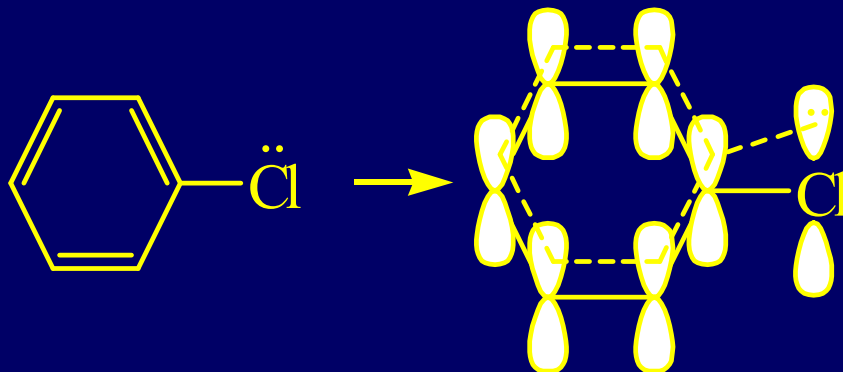
p - π 共轭

正电荷分散

乙烯式

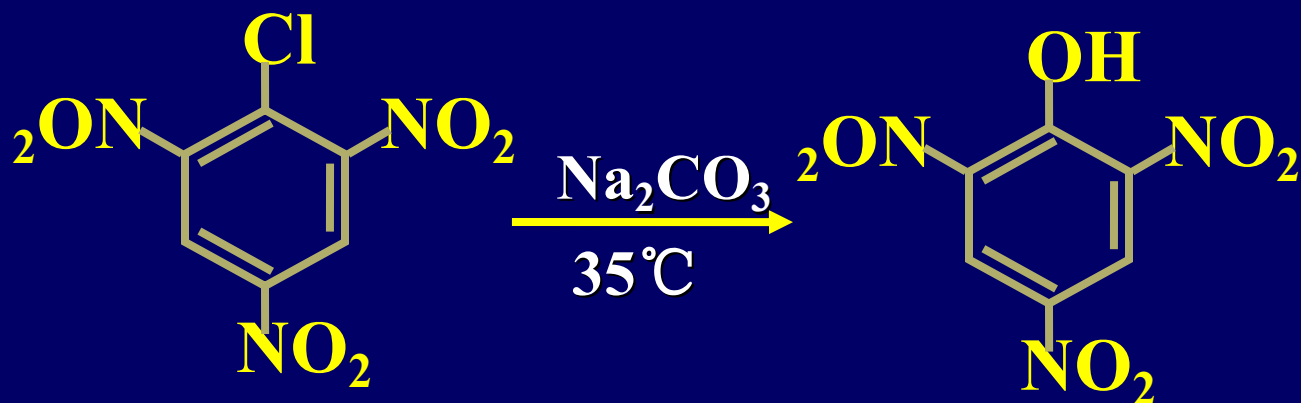
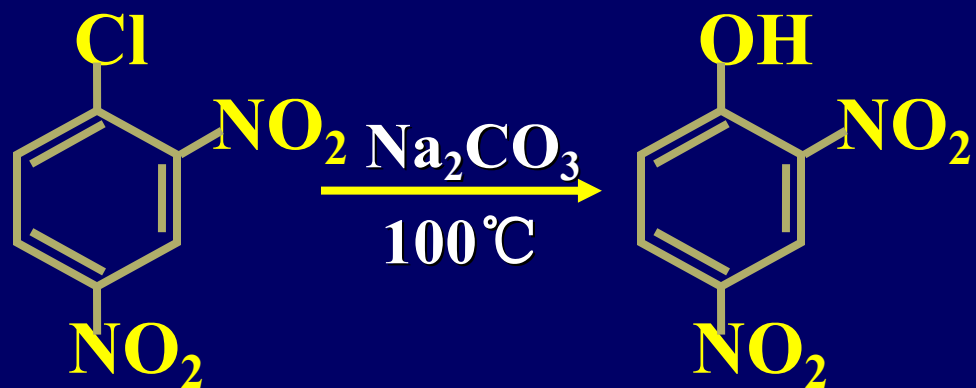
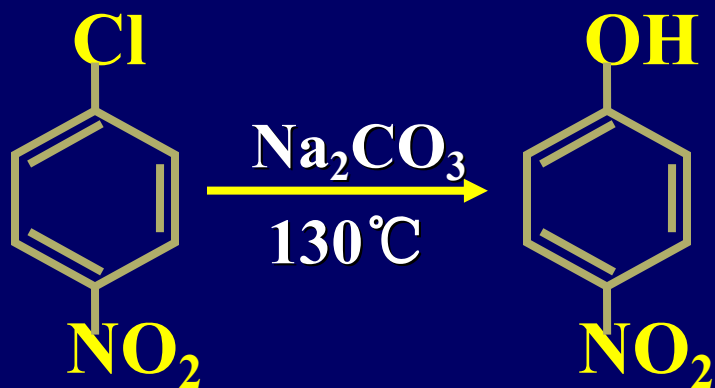
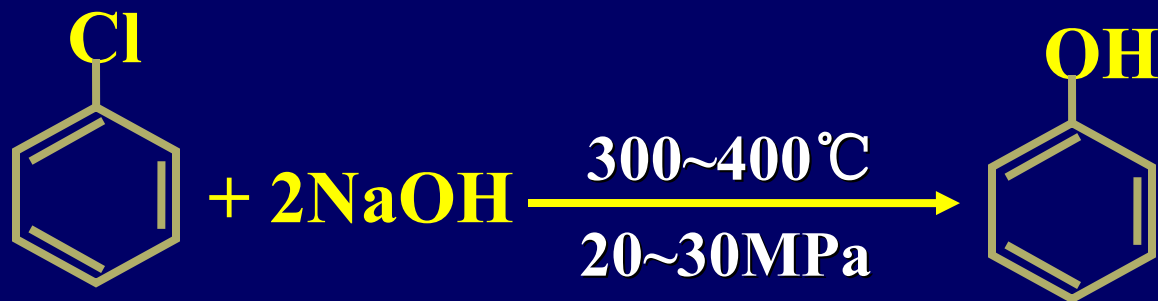


p - π 共轭
使 C - Cl 键结合更牢



p - π 共轭
C - Cl 键不易断裂

*氯苯水解(电子效应对亲核取代的影响)



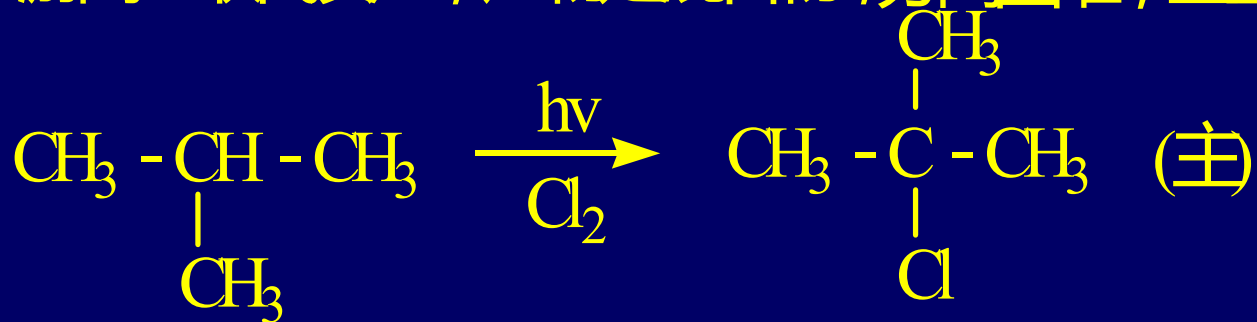
结论：吸电基团的存在，有利于亲核反应的进行。

五、卤代烃的制法

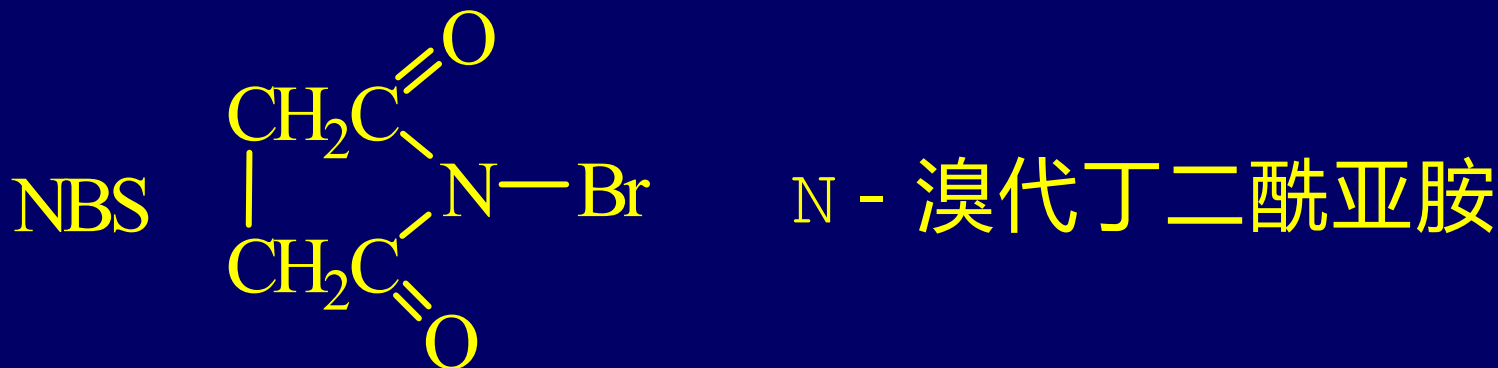
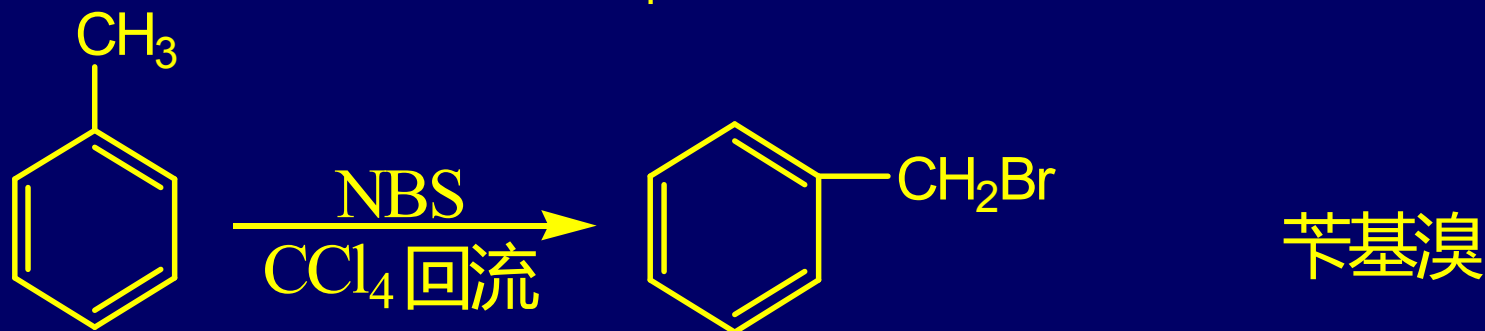
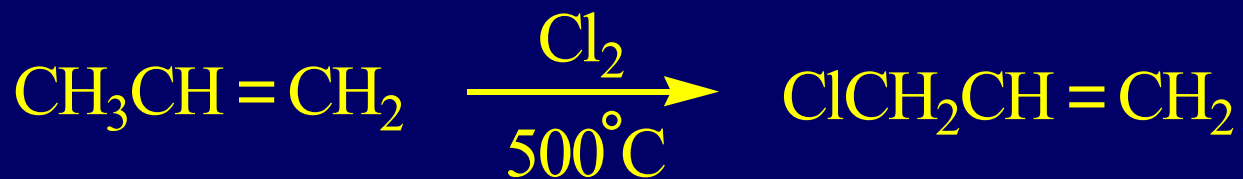
一、由烷烃制备



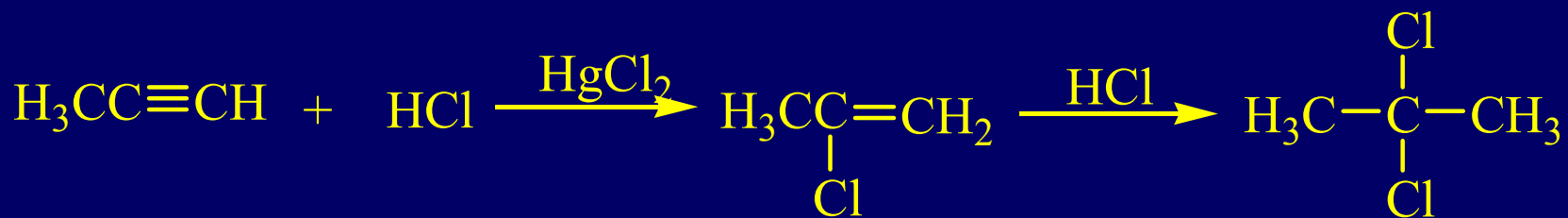
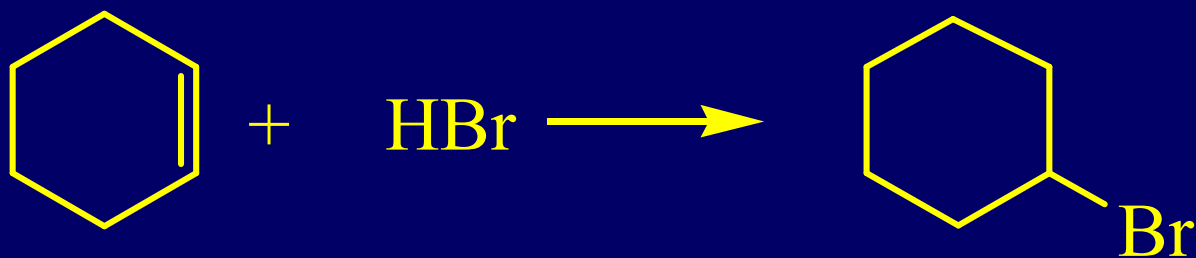
游离基取代反应，产物是混合物，分离困难，工业上作混合溶剂



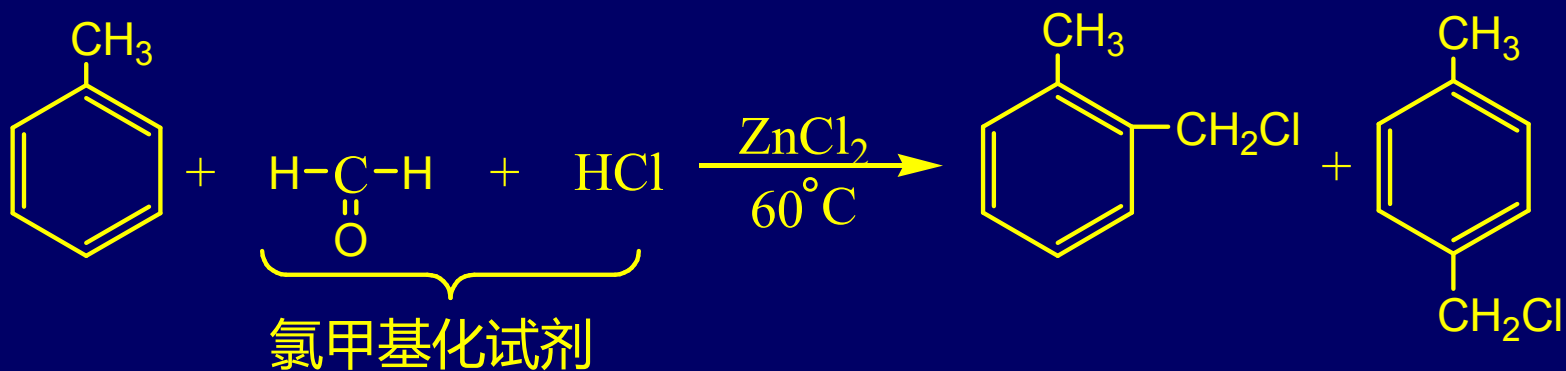
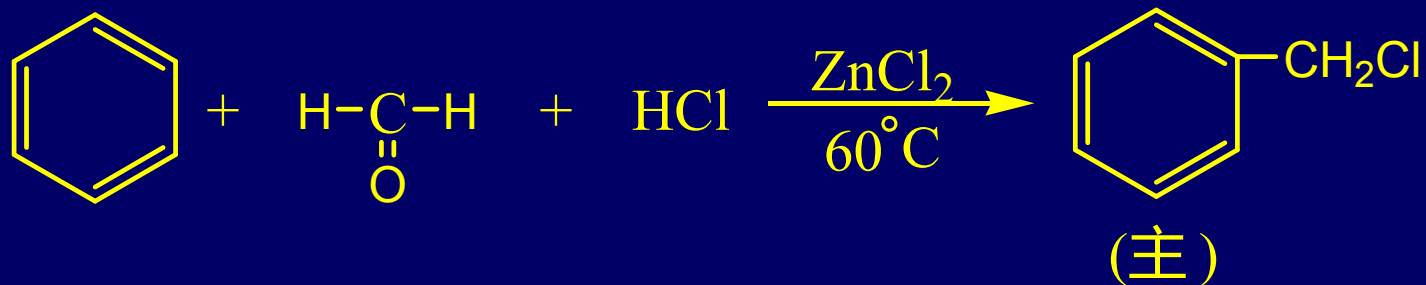
α - H的卤代——NBS溴代



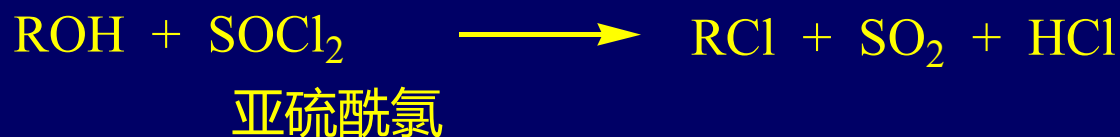
2. 不饱和烃的加成



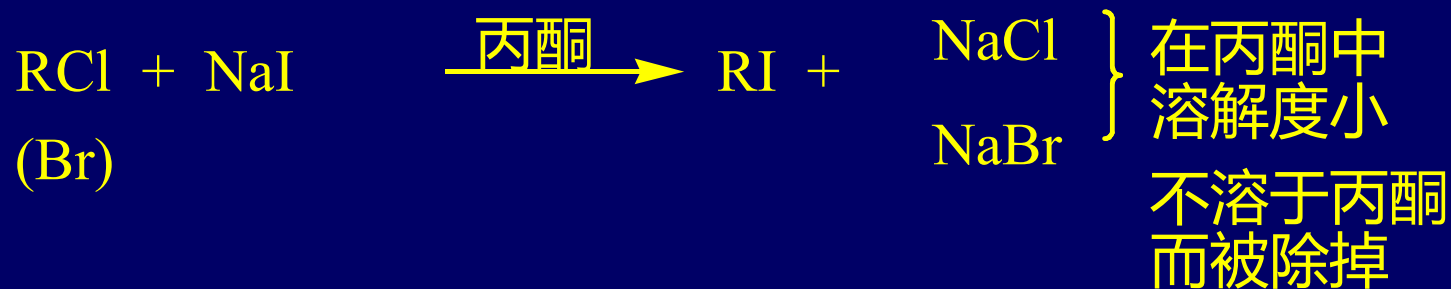
3. 氯甲基化反应



二、由醇制备



三、卤化物置换 (主要制备碘代物)



作业

1、用化学方法鉴别

1-碘丁烷、1-氯-2-丁烯、环己烷、甲苯、环己烯

2、写出1-溴丁烷与下列试剂反应的主产物

- ①Mg/乙醚；丙炔 ②KOH/H₂O ③KOH/醇
④CH≡CNa ⑤CH₃ONa ⑥苯/AlCl₃

3、化合物A(C₈H₁₇Cl)无旋光性，A用NaOH/醇溶液处理得B(C₈H₁₆)；B在过氧化物存在下与HBr反应得C，C可拆分为四种旋光性的化合物。B经臭氧化还原水解得到丙醛和一分子酮D。试写出A、B、D的构造式及C的四种费舍尔投影式。

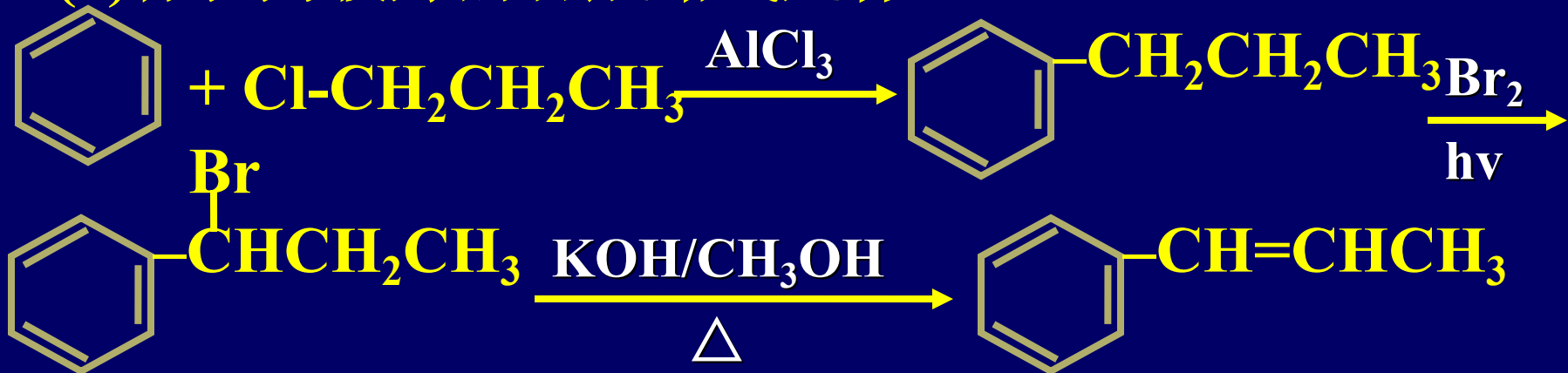
作业

1、以苯和1-氯丙烷为原料，制备1-苯-1-丙烯。

(1)下述合成路线哪一步有问题？

(2)按此步骤进行，最终得到的主要产物是什么？

(3)你认为较好的合成路线是什么？



2、用反应机理解释，2,2-二甲基-1-溴丙烷在KOH/乙醇作用下得到的产物，再经臭氧化、锌粉还原水解后，生成乙醛和丙酮。