

# 第九章

# 卤代烷

Alkylhalide

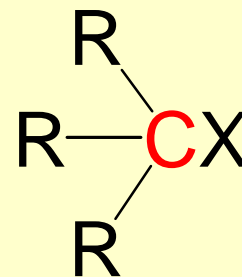
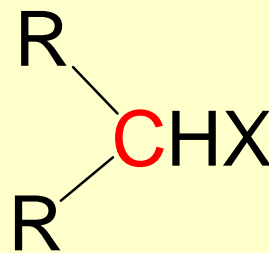
# 第一节 分类和命名

## 一、分类

1、根据**卤素的种类**分为氟代烷、氯代烷、溴代烷和碘代烷。

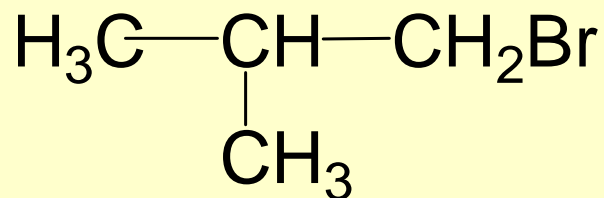
2、根据所含**卤素的多少**分为一元、二元和多元卤代烷。

3、根据卤素所连接饱和**碳原子的类型**分为伯、仲、叔卤代烷。

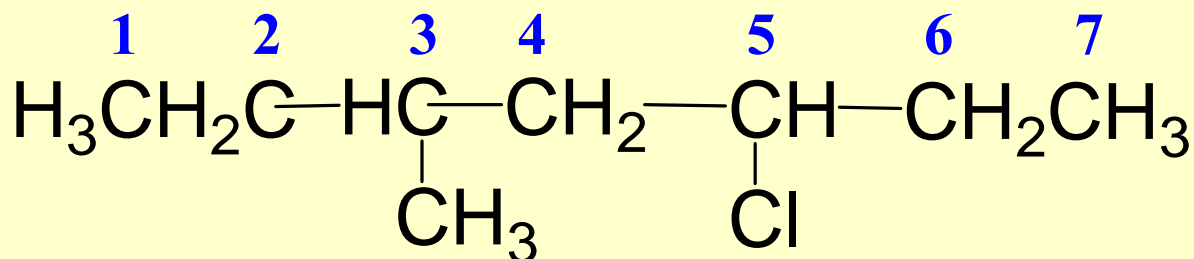


## 二、命名

将卤素原子作为取代基，基团位次相同时，较优先的基团后编号，后列出。

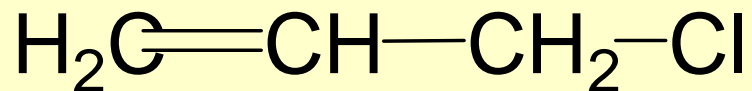


溴代异丁烷（异丁基溴） 或者 2-甲基-1-溴丙烷

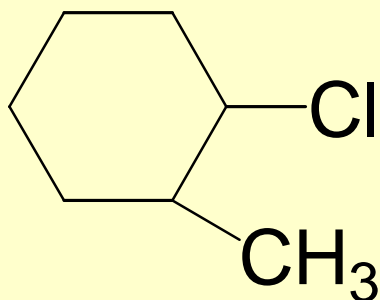


3-甲基-5-氯庚烷

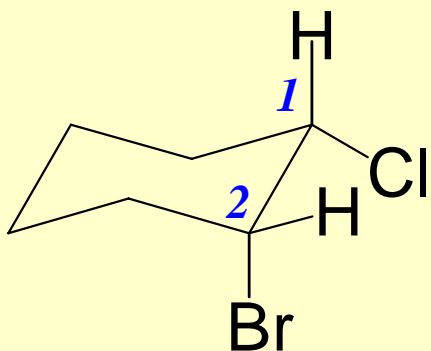
## 二、命名



3-氯丙烯



1-甲基-2-氯环己烷



(1S,2R)-1-氯-2-溴环己烷

### 三、物理性质

熔点: 小于4个碳的氟代烷, 2个碳的一氯代烷, 1个碳的一溴代烷为气体. 一般为液体. 15个碳以上为固体.

沸点: 与烷烃的变化规律类似, 由于分子极性高, 沸点较同碳烷烃高.

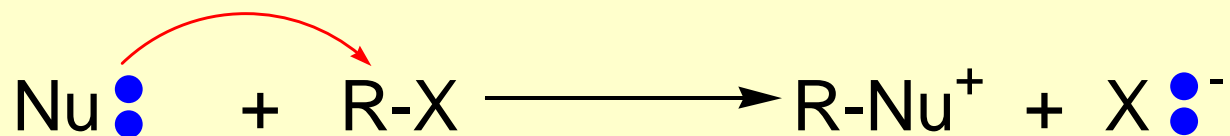
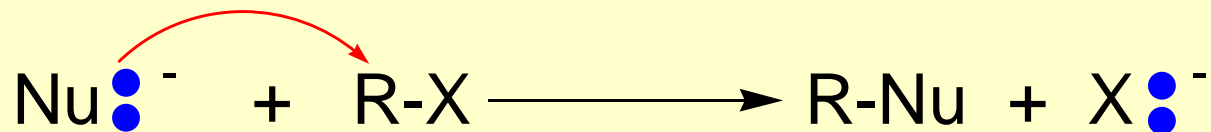
密度: 氟代烷和少数一氯代烷小于水, 一般大于水.

溶解度: 不溶于水

保存: 见光易分解, 应保存在棕色瓶中.

## 第二节 化学性质

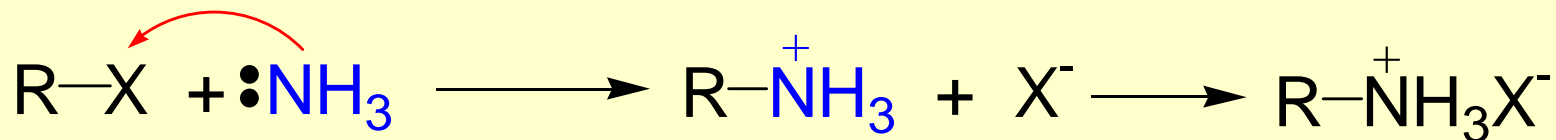
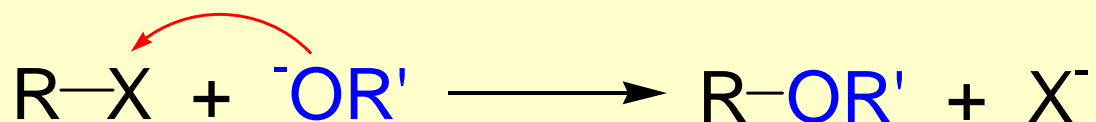
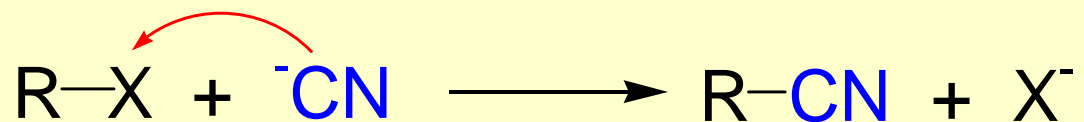
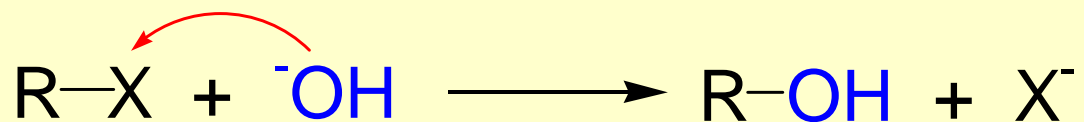
### 一、亲核取代反应



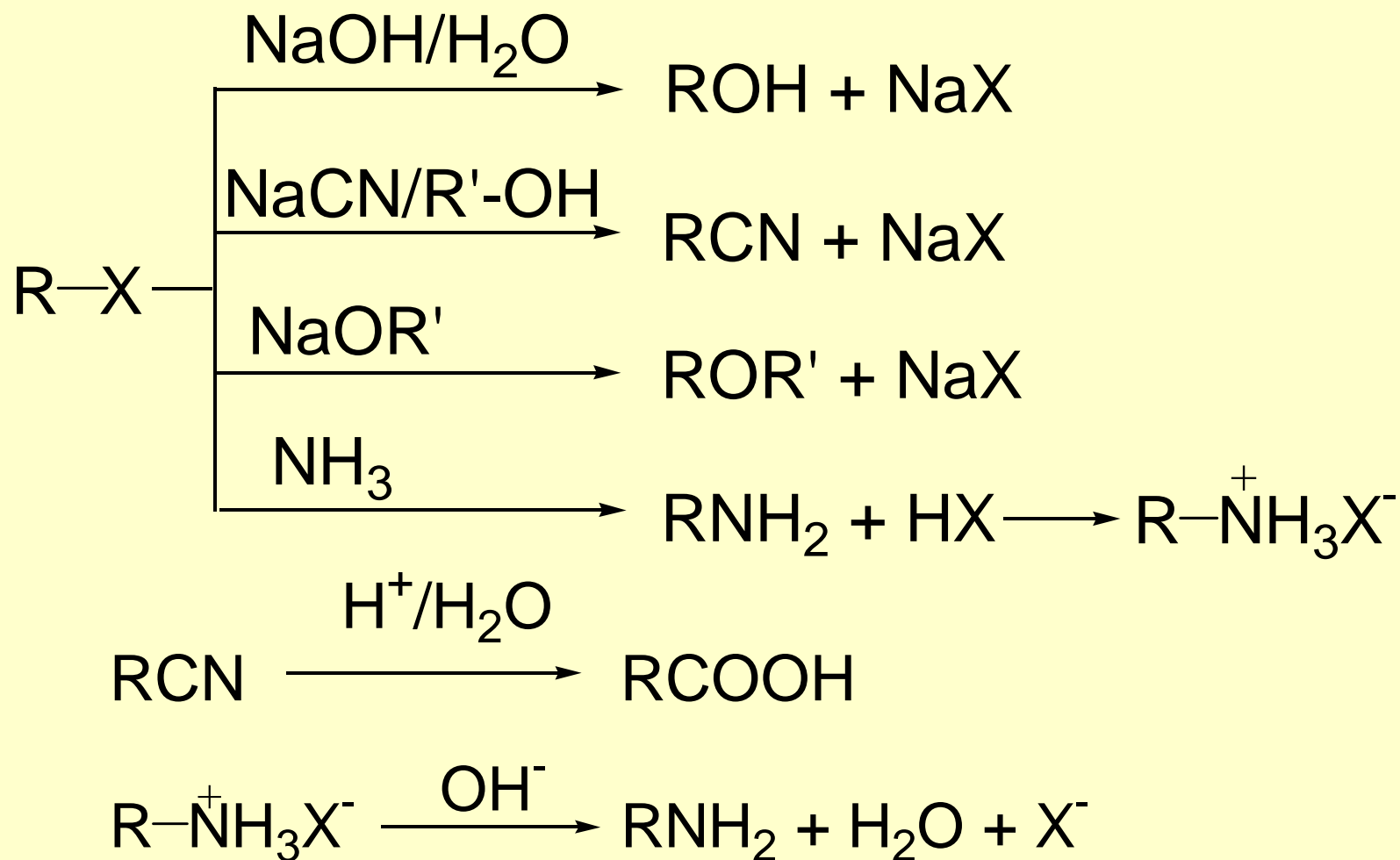
**亲核试剂：**带负电荷的试剂( $\text{OH}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{HS}^-$ )或具有未共用电子对的试剂 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{NH}_3$ )

**亲核取代反应：**由亲核试剂对显正电性的碳原子的进攻而引起的取代反应。

# 常见的亲核取代反应

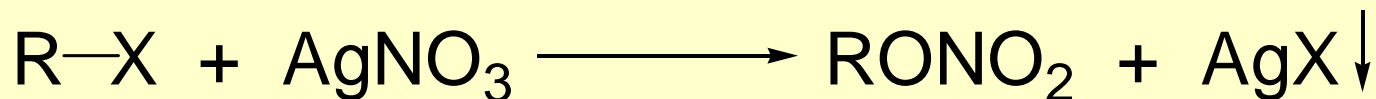
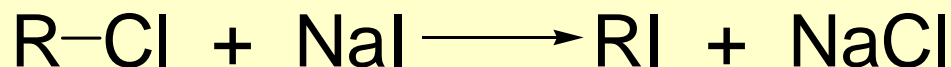
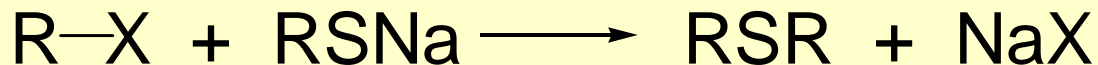
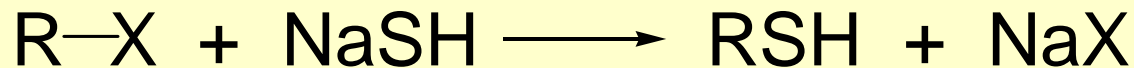


# 常见的亲核取代反应



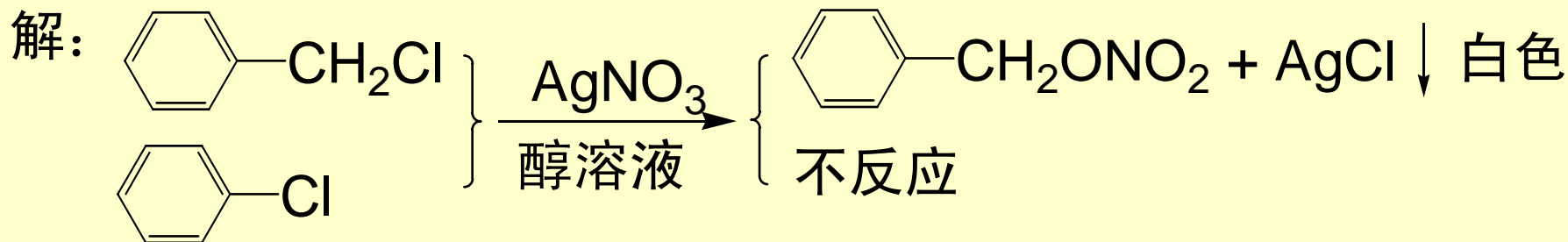
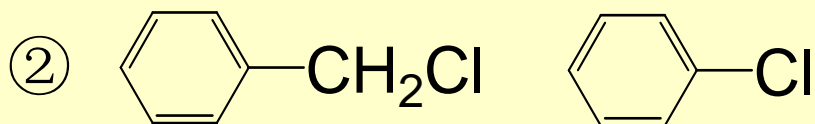
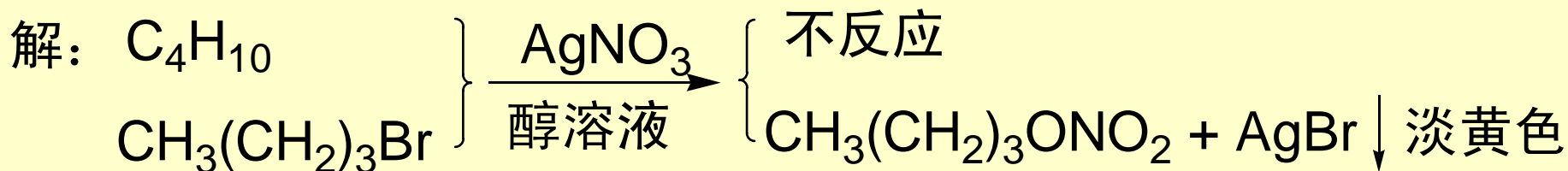
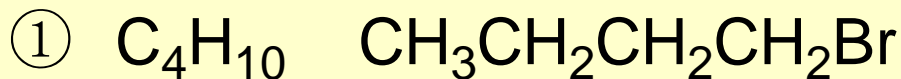


# 常见的亲核取代反应



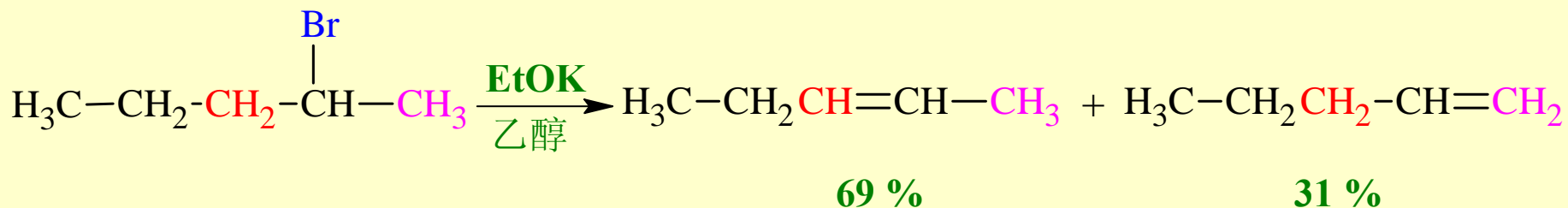
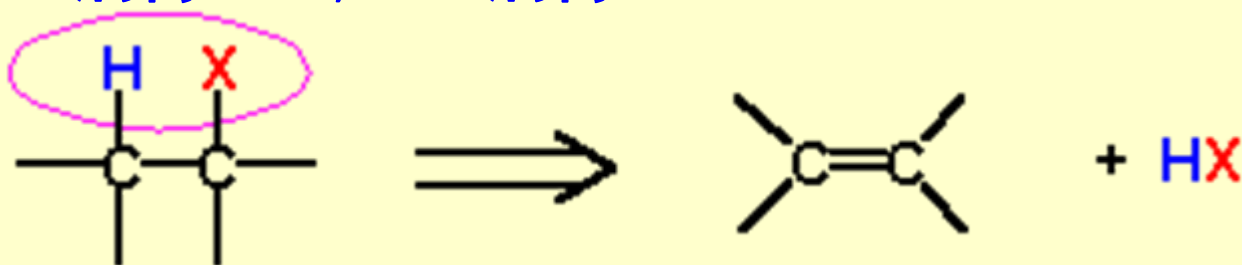
# 例题

1、用化学的方法区别下列化合物：

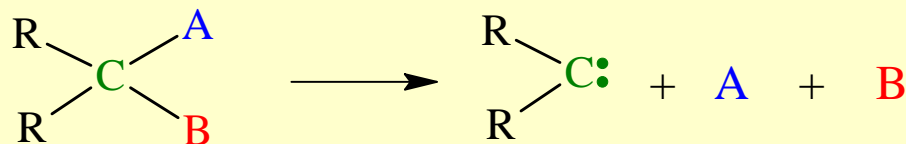


## 二、消除反应

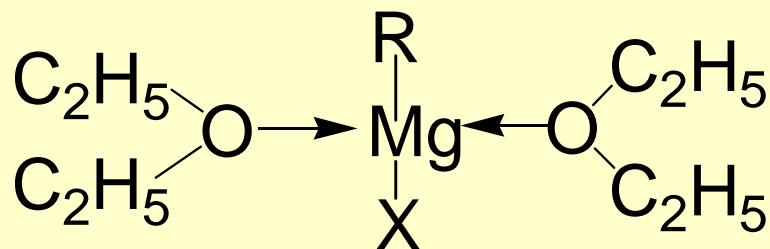
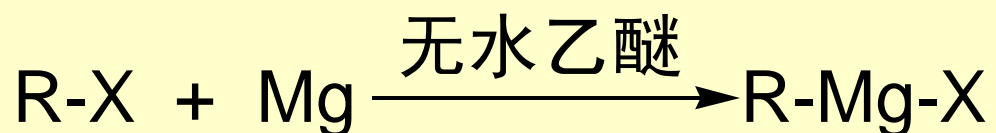
$\beta$ -消除 (1, 2-消除) :



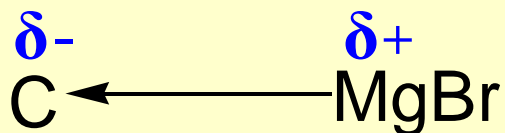
$\alpha$ -消除 (1, 1-消除) :



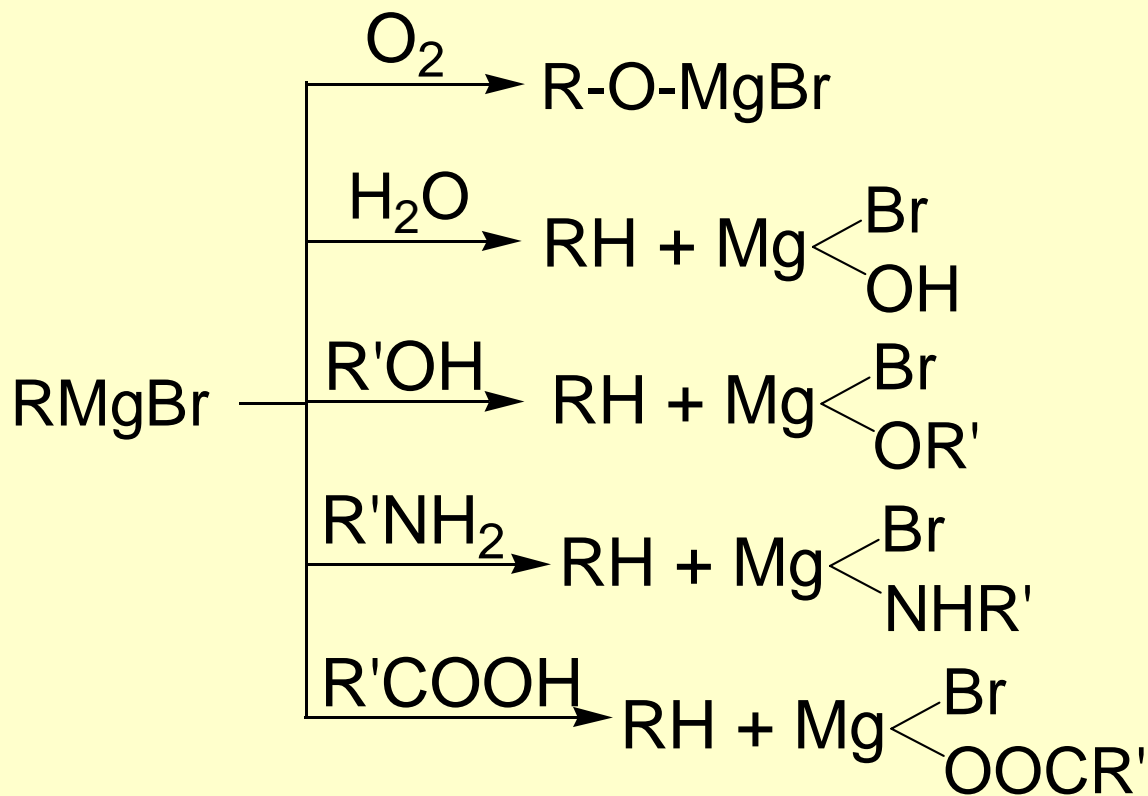
### 三、有机金属化合物的生成



制备格氏试剂卤代烷的活性： $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI}$



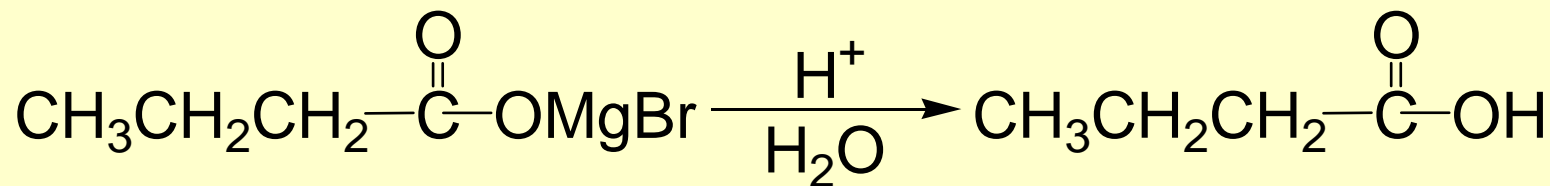
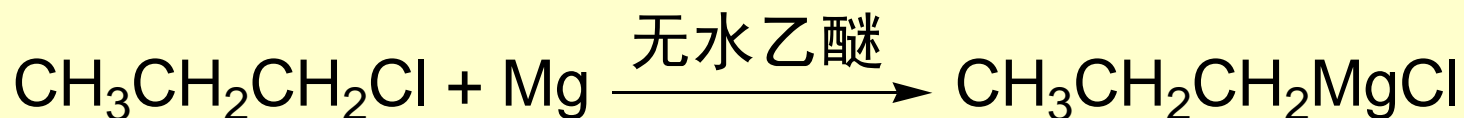
### 三、有机金属化合物的生成



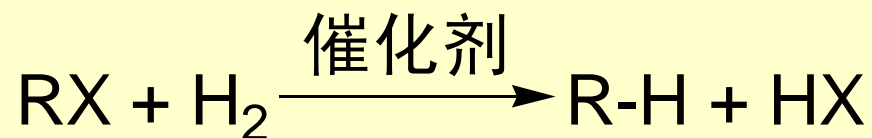
# 例题

由一氯丙烷合成丁酸

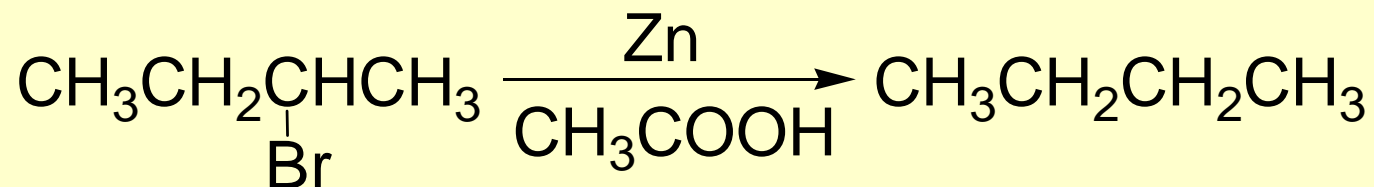
解:



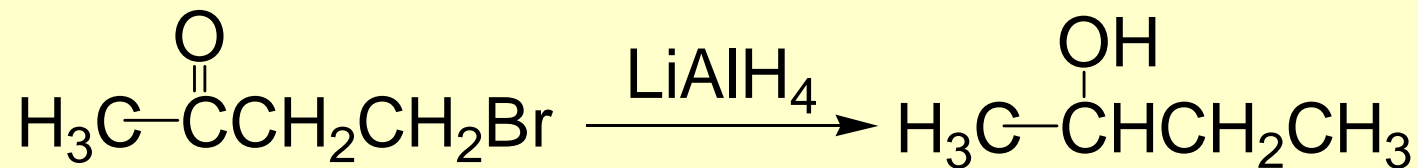
## 四、还原反应



### 1、金属 + 酸性条件

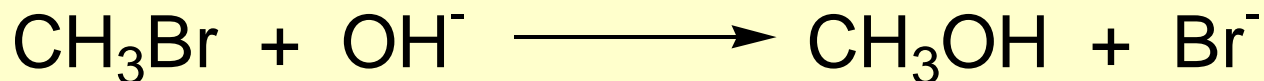


### 2、氢化锂铝 (LiAlH<sub>4</sub>) : 遇水分解



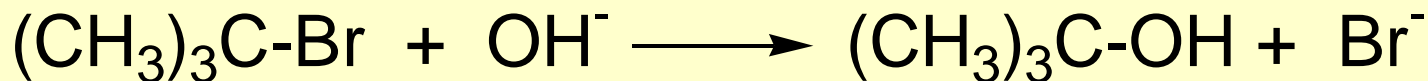
## 第三节 亲核取代反应历程

### (1) 双分子亲核取代反应S<sub>N</sub>2



$$\text{反应速率} = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$$

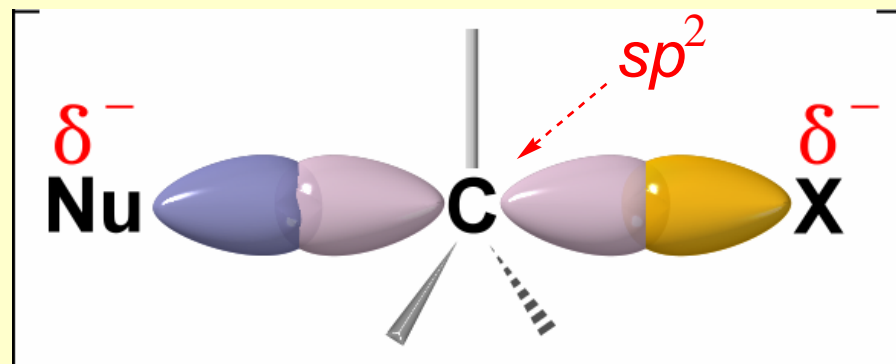
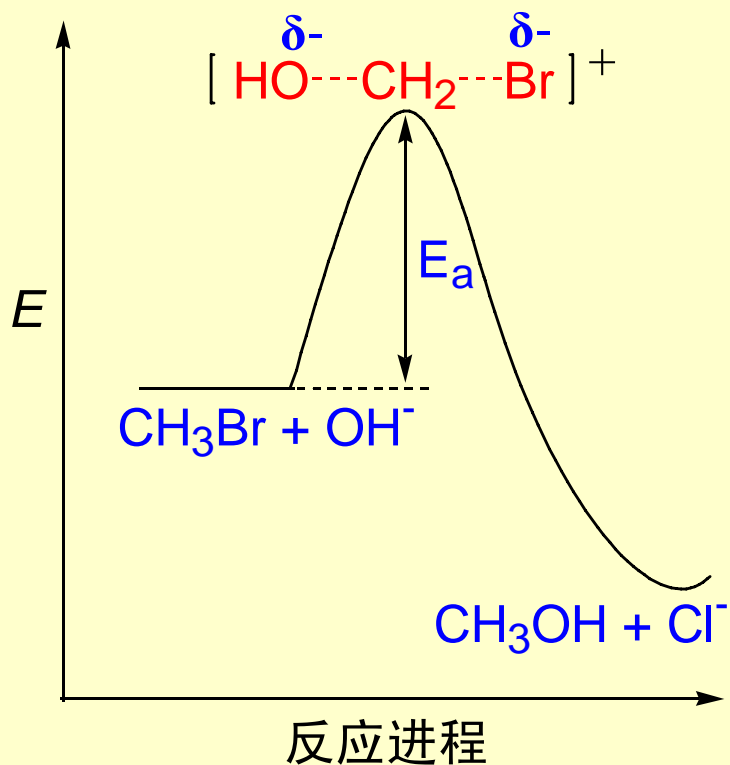
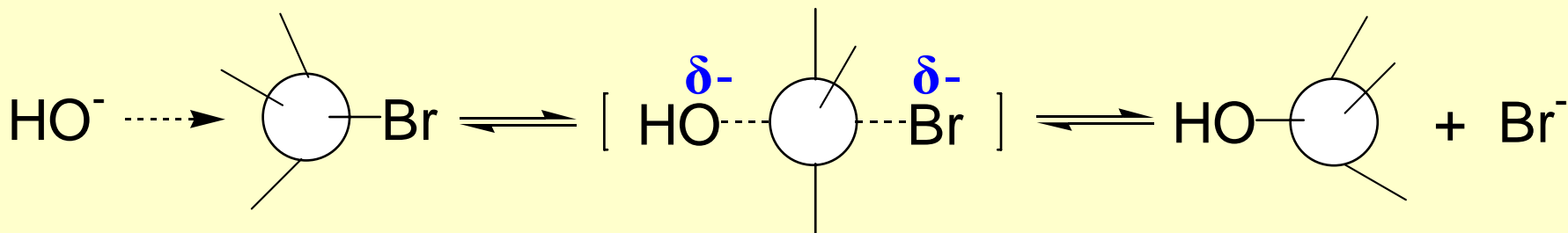
### (2) 单分子亲核取代反应S<sub>N</sub>1



$$\text{反应速率} = k[(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}]$$

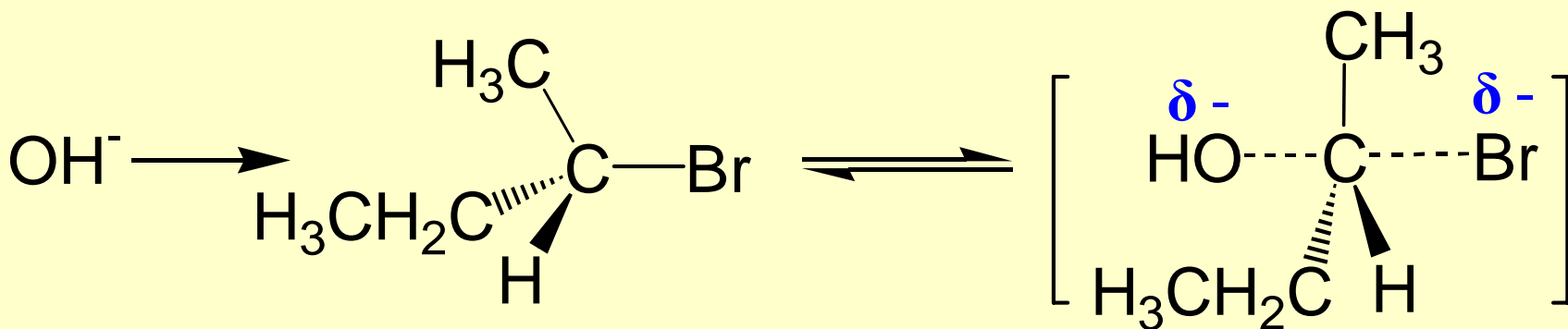
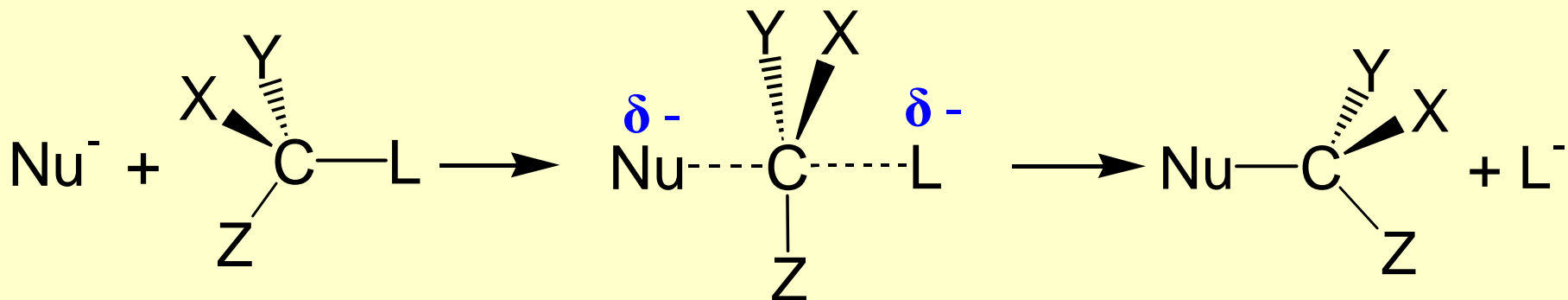


# 一、双分子亲核取代反应 $S_N2$



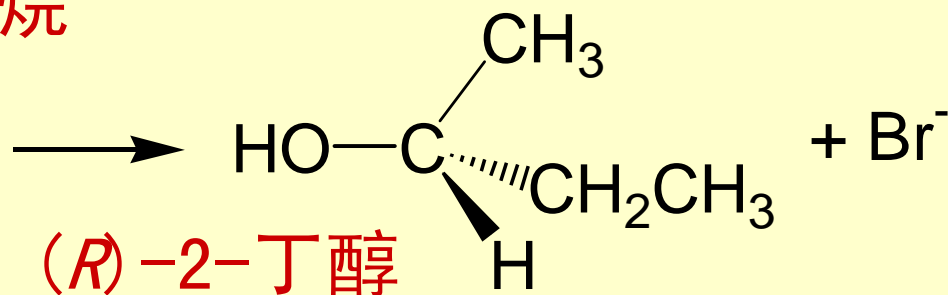
新键已部分形成  
旧键已部分断裂

# $S_N2$ 反应的立体化学



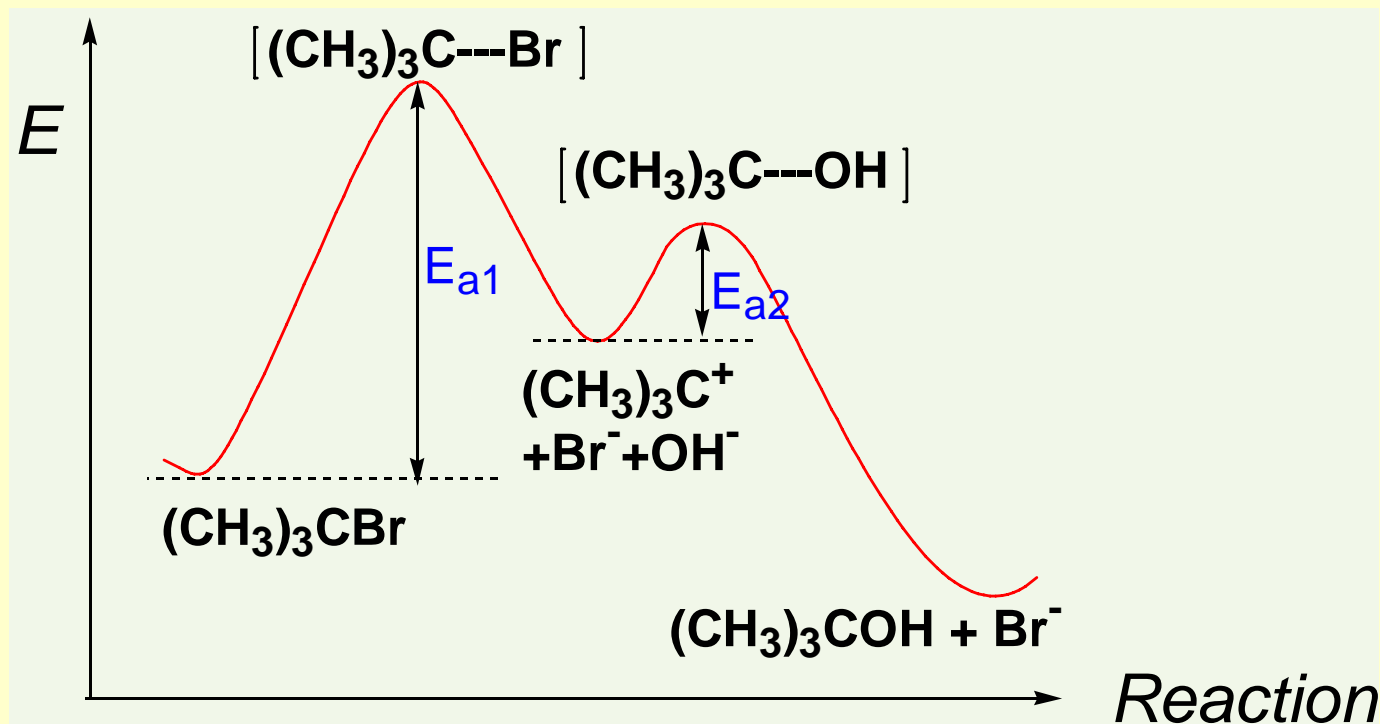
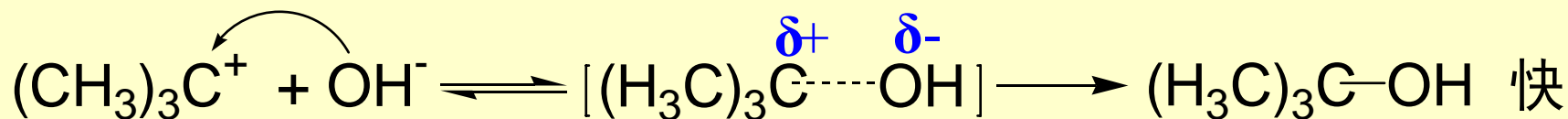
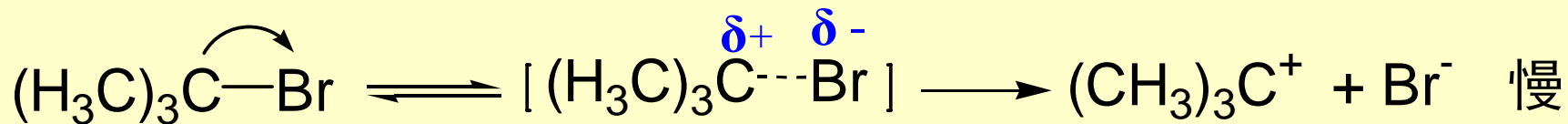
(*S*)-2-溴丁烷

瓦尔登转化

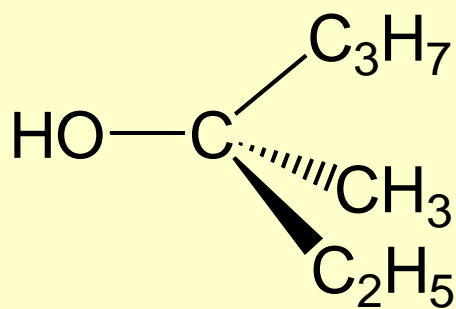
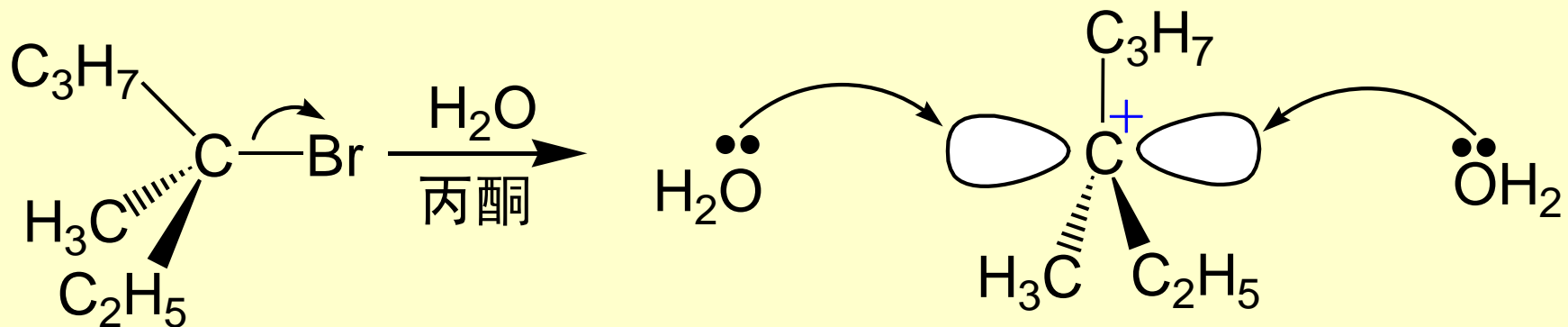


(*R*)-2-丁醇

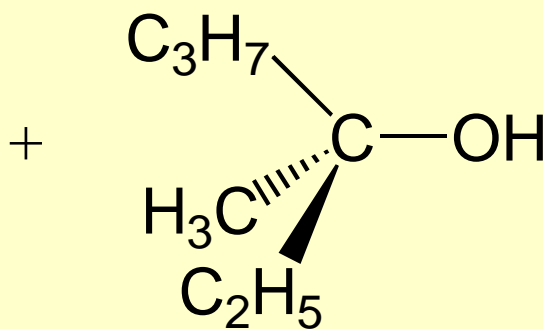
## 二、单分子亲核取代反应S<sub>N</sub>1



# S<sub>N</sub>1反应的立体化学



(R)-3-甲基-3-己醇

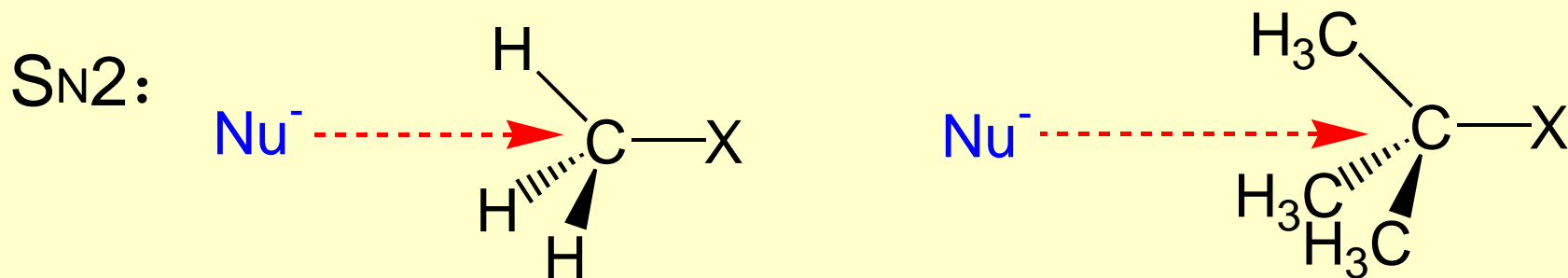


(S)-3-甲基-3-己醇

外消旋体

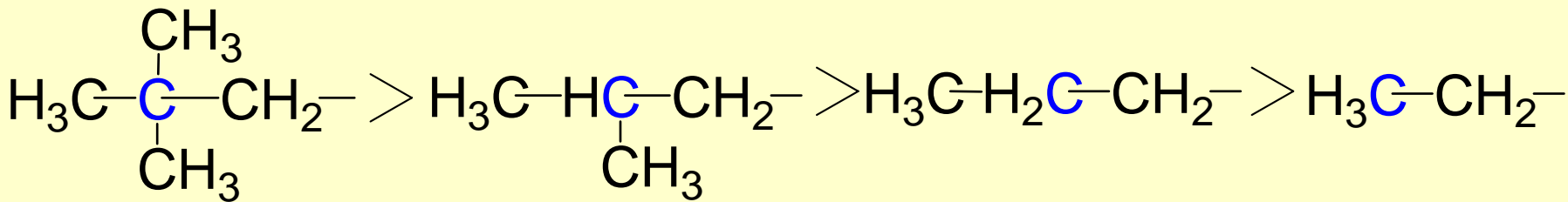
# 三、影响亲核取代反应速率的因素

## 1、卤代烷结构的影响

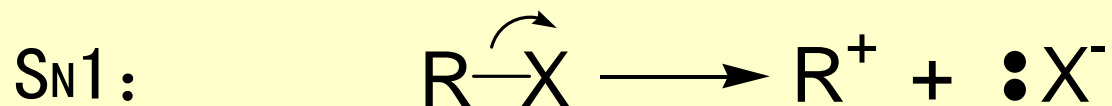


空间位阻的顺序:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3$

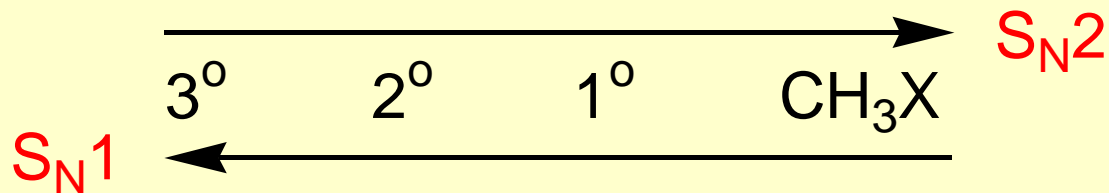
同为 $1^\circ$ 烷基,  $\beta$ -C上支链越多, 空间位阻越大, 反应越不易按SN2机理进行, 易按SN1进行。



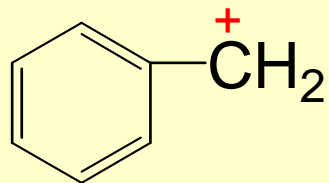
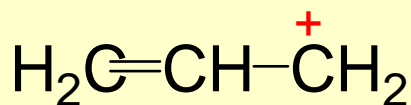
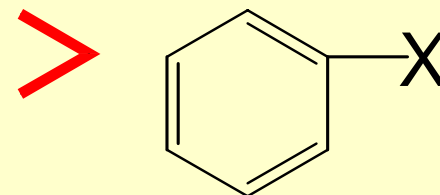
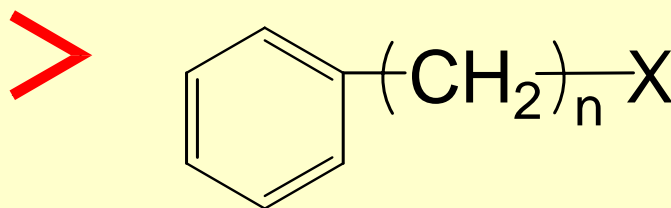
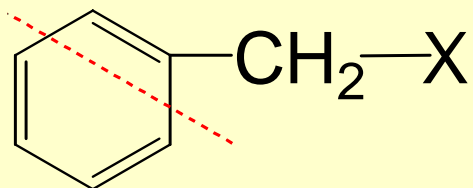
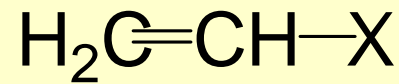
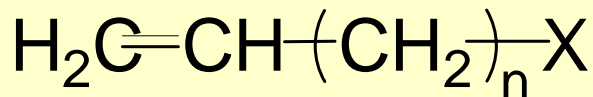
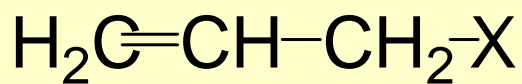
# 1、卤代烷结构的影响



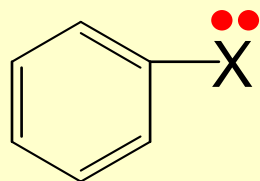
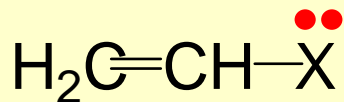
正碳离子的稳定性顺序:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > ^+\text{CH}_3$



# 不同卤代烃对亲核取代反应的活性比较

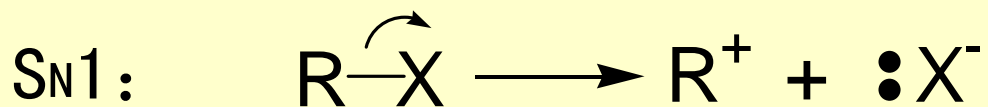


p-π 共轭效应

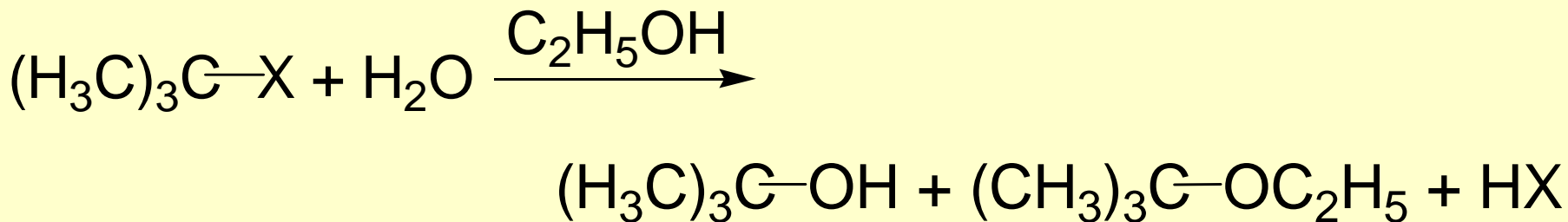


p-π 共轭效应

## 2、离去基团的影响



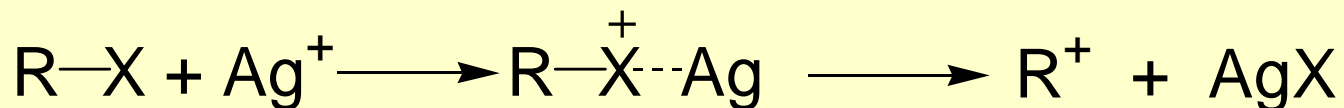
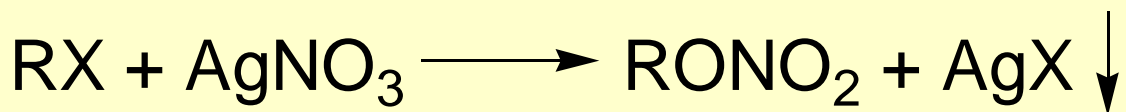
卤代烷的反应活性顺序:  $RI > RBr > RCl > RF$



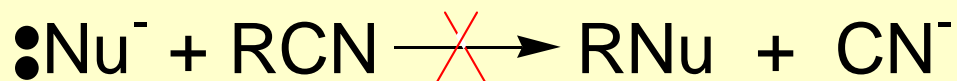
X	Cl	Br	I
相对速率	1.0	39	99



## 2、离去基团的影响



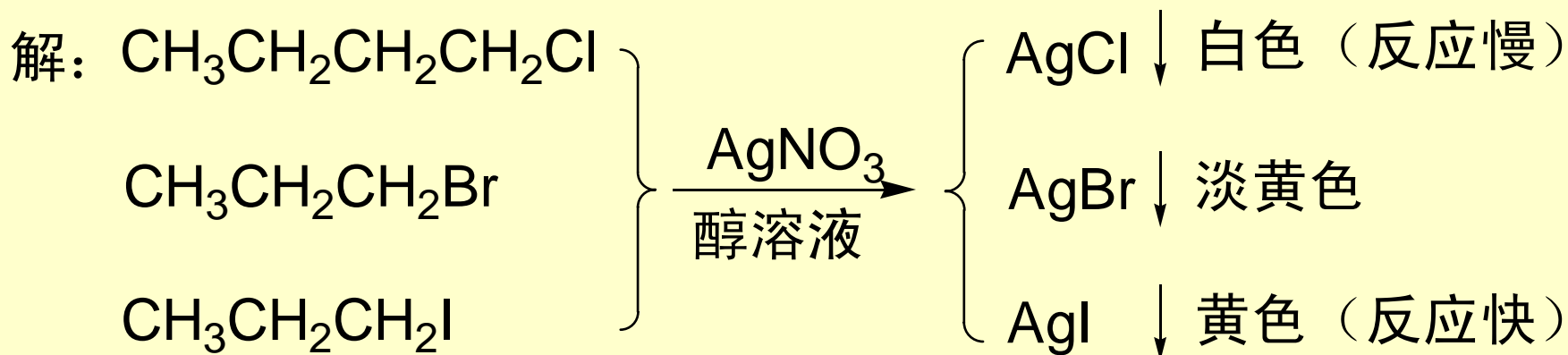
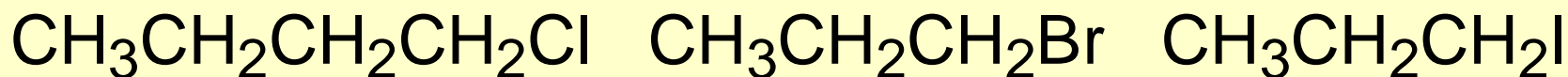
卤代烷	$\text{CH}_3\text{F}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{I}$
离解能 (kJ/mol)	1071.10	949.77	915	887.0'



$\text{CN}^-$ 的碱性极强，当碱性 $\text{Nu}^- < \text{CN}^-$ 时，故氰化物不被其他亲核试剂取代。**即弱碱不能置换强碱。**

# 例题

用化学的方法区别下列化合物：



### 3、亲核试剂的强度

Nu: 在  $S_N2$  反应中起着重要作用 Nu



规律:

1) 带有负电荷的试剂的亲核性强于它的共轭酸:



2) 带负电荷的试剂，负电荷越集中，亲核性越强；  
中性的试剂，进攻的原子电子云密度越集中，  
亲核性越强。

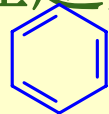


碱性是试剂与  
质子结合的能力；  
亲核性是试剂与带  
有部分正电荷的碳  
原子结合的能力。

# 4、溶剂效应

溶剂的性质：介电常数  $\epsilon$  越大，  
溶剂的极性越大。

非极性溶剂： $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  
( $\mu = 0$ )



极性溶剂

( $\mu \neq 0$ )

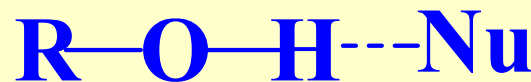
质子型： $\text{EtOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$

非质子型： $\text{THF}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{DMF}$ ,  $\text{DMSO}$ ,  
 $\text{HMPT}$

质子型溶剂



通过氢键缔合



非质子型溶剂



通过偶极与偶极相互作用

极性溶剂可以稳定正离子，也可稳定负离子。

介电常数是衡量溶剂  
隔离正负离子的能  
力，

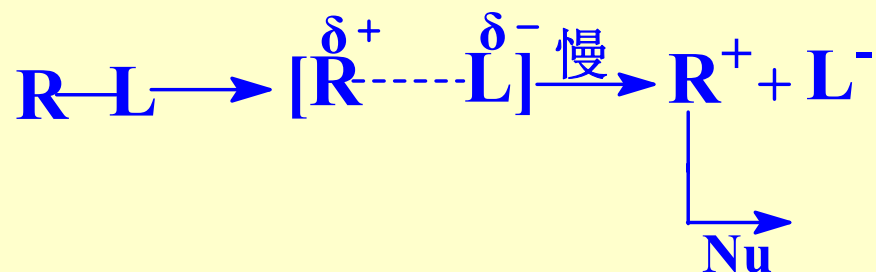
即：溶剂稳定离子的

$\mu$  — 偶极距

氢原子键合在电负性  
较大的原子上。

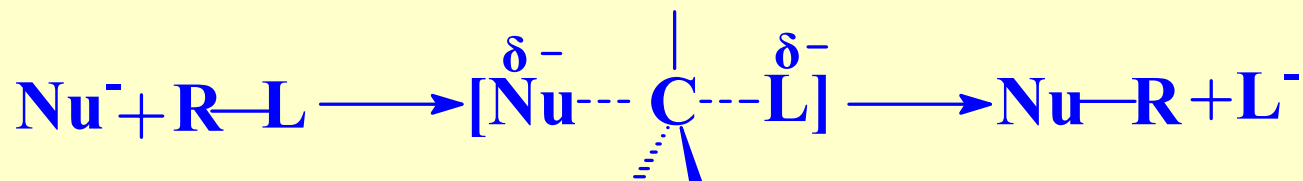
## 4、溶剂效应

$S_N1$  反应:



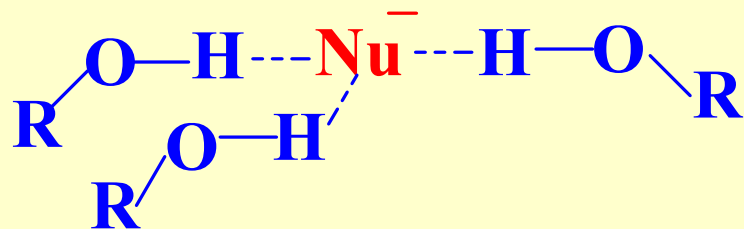
一个中性化合物离解为两个带电荷的离子，溶剂极性的提高，将稳定正碳离子，使反应速率加快。

$S_N2$  反应:



在过渡态中不产生新的电荷，而且还使电荷分散，溶剂的极性增加，不利于电荷的分散，使反应速稍有降低。

## 4、溶剂效应



在质子型溶剂中：亲核试剂与溶剂形成氢键，由此降低了试剂的亲核性，不利于反应进行。

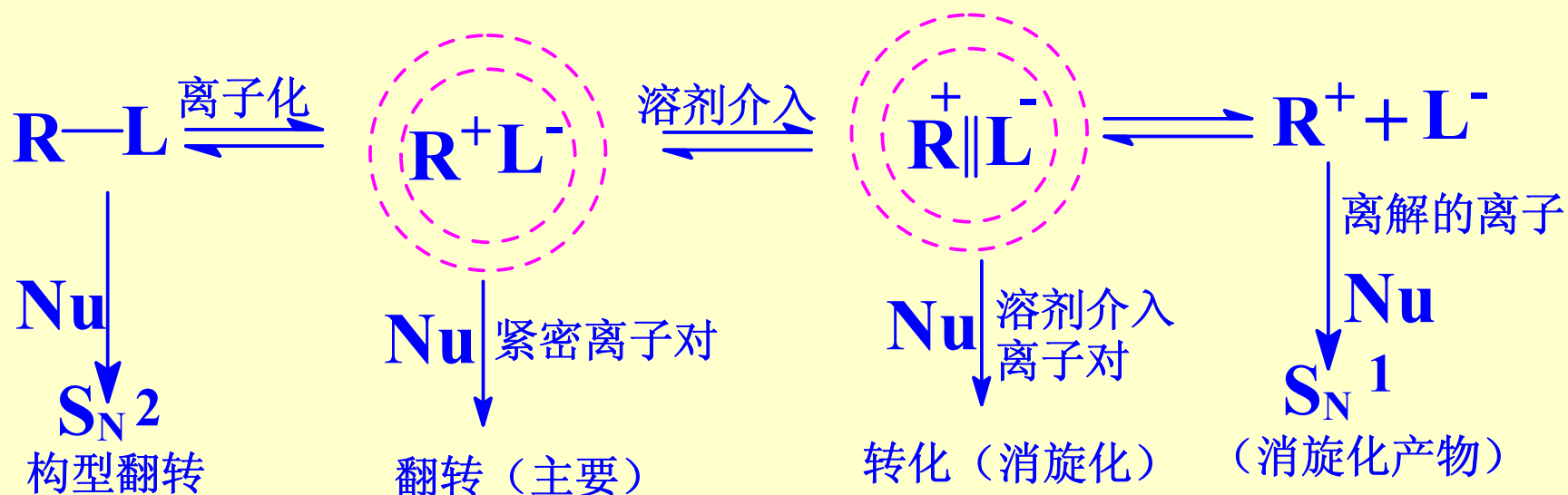
在质子型溶剂中：试剂的亲核性强度顺序为： $\text{SH}^- > \text{CN}^- > \text{I}^- > \text{OH}^- > \text{N}_3^- > \text{Br}^- > \text{CH}_3\text{CO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{H}_2\text{O}$

$\text{S}_{\text{N}}2$  反应常在极性非质子型溶剂中进行。

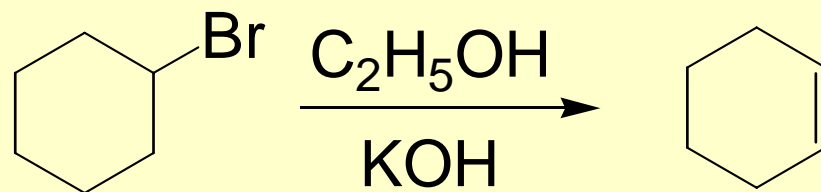
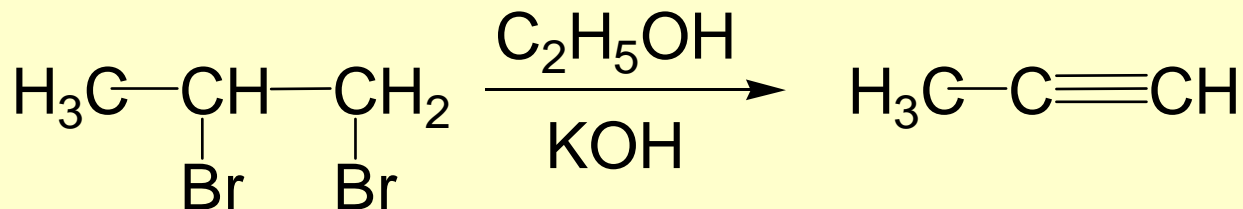
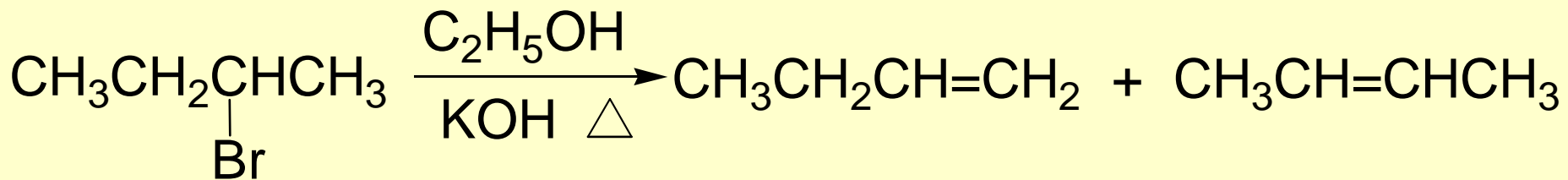
极性非质子型溶剂 (Polar Aprotic Solvents) 不能与  $\text{Nu}^-$  形成氢键，不能使亲核试剂溶剂化，使裸露的负离子作为亲核试剂，具有较高的反应活性。

# 四、离子对机理

介于 $S_N1$ 与 $S_N2$ 之间的机理，建立在 $S_N1$ 机理基础之上。



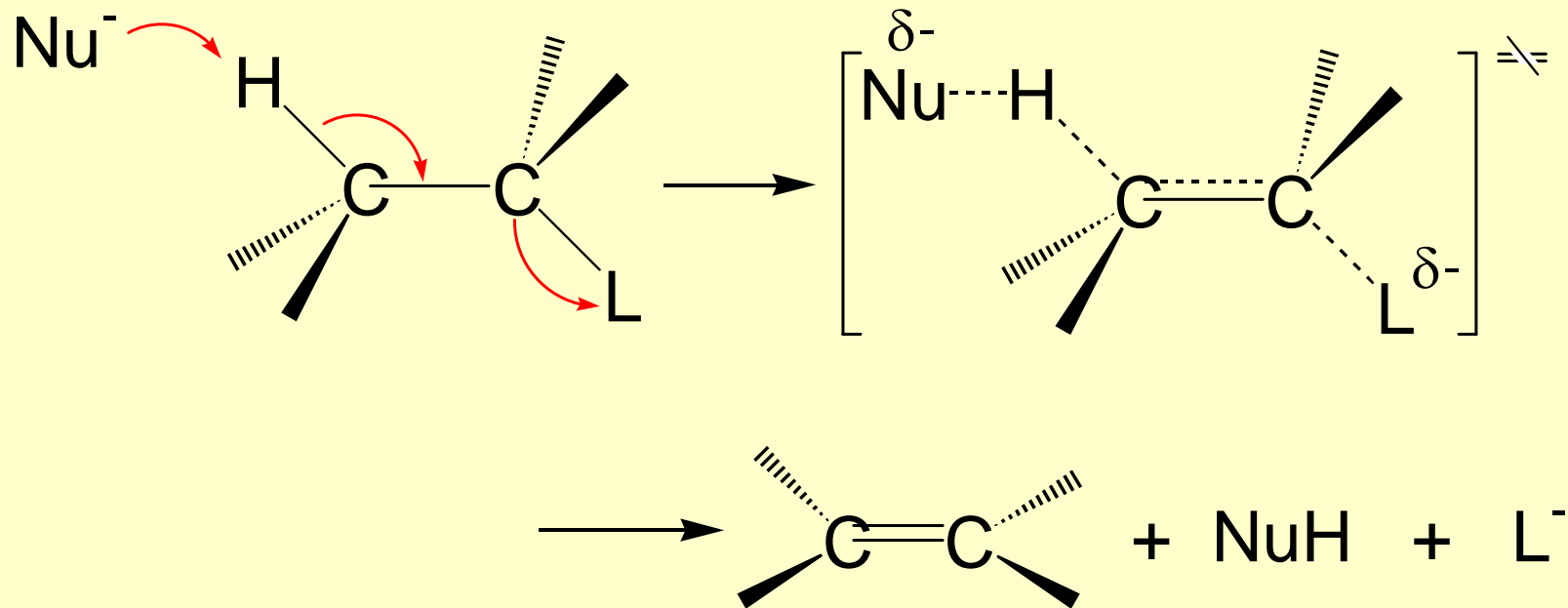
## 第四节 消除反应



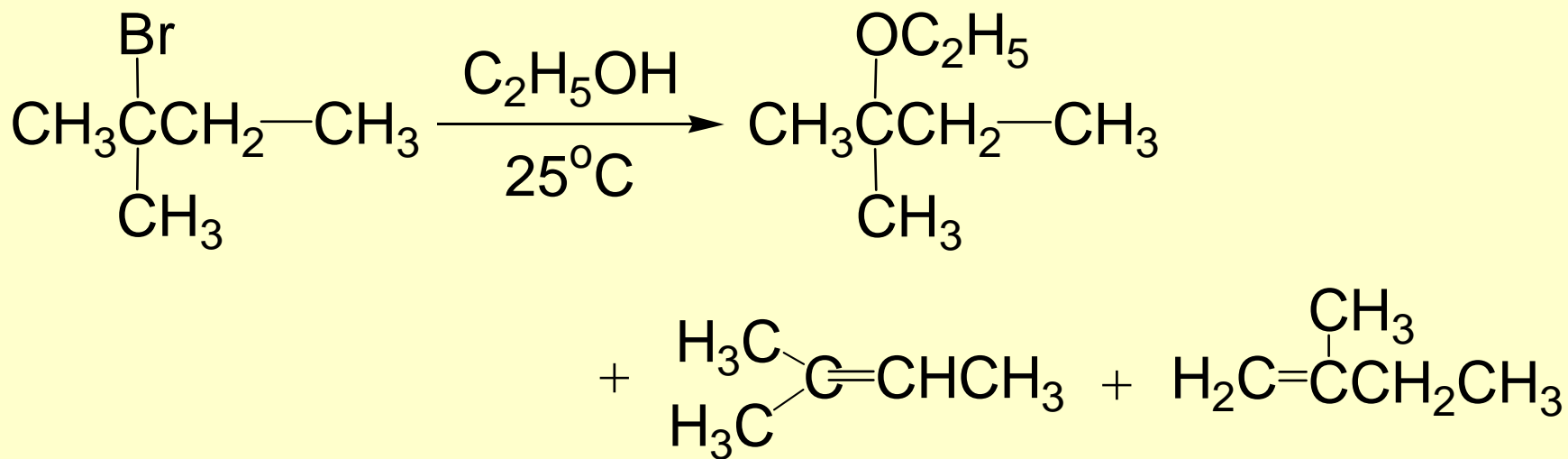
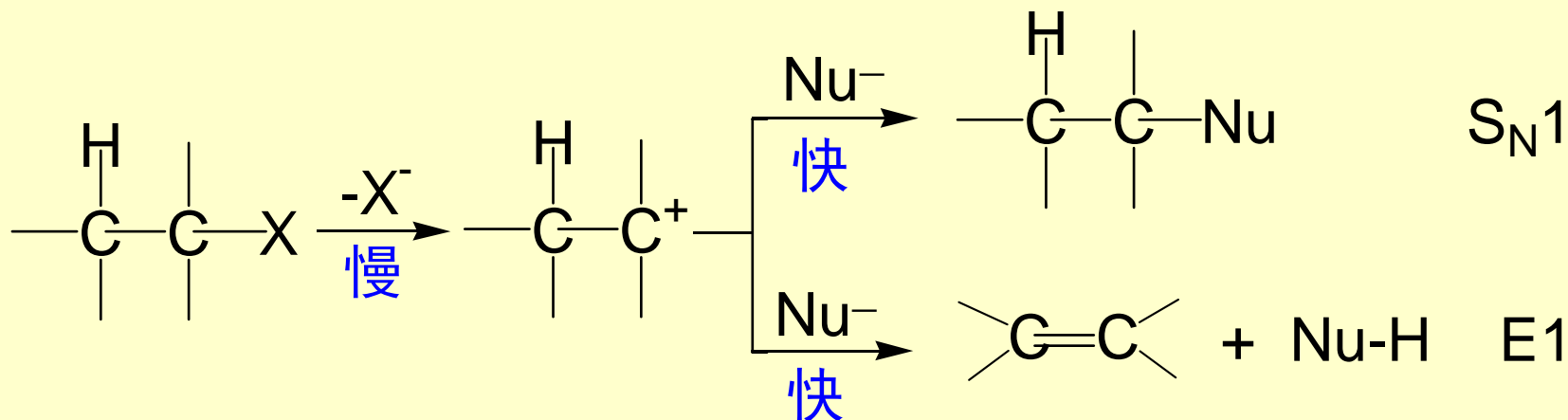


# 一、消除反应机理

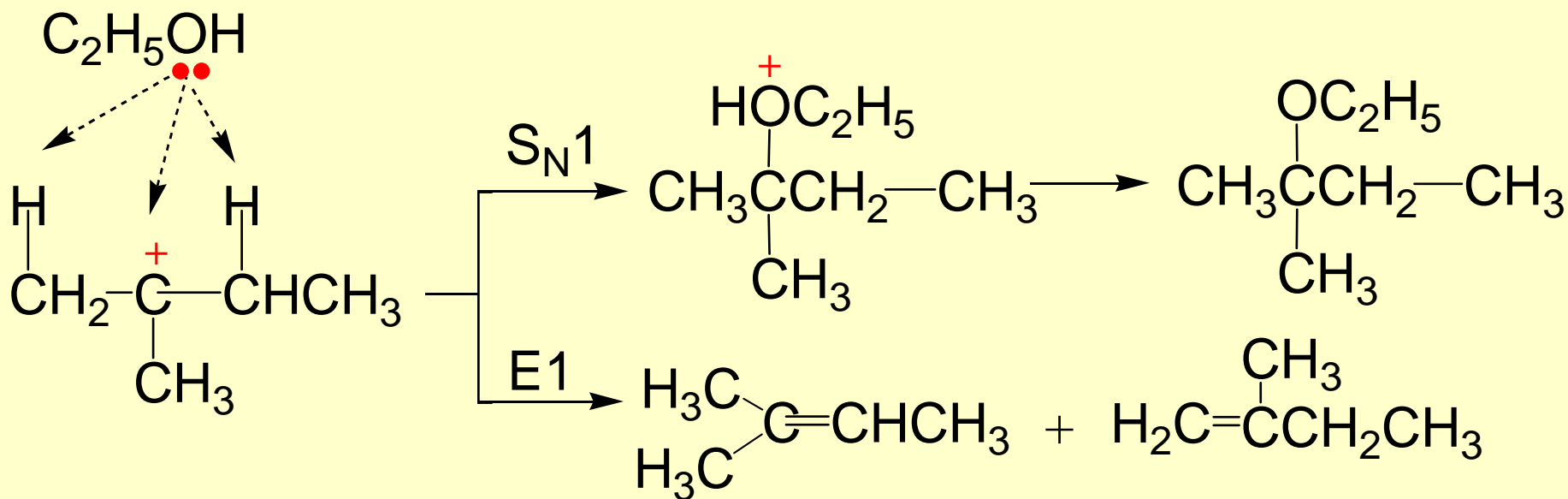
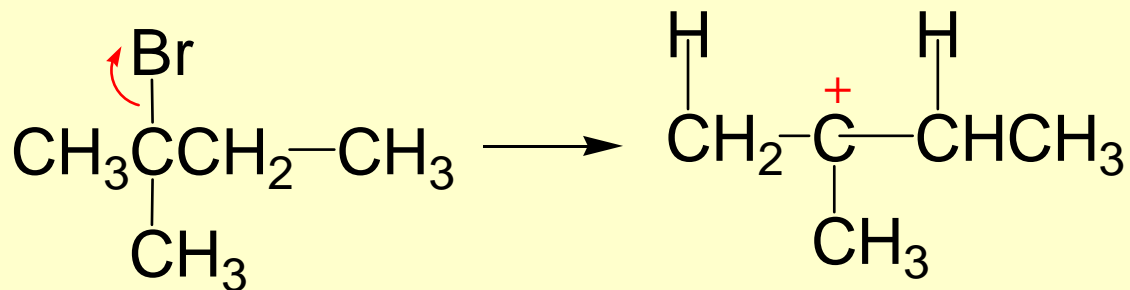
## 1、E2机理



## 2、E1机理



## 2、E1机理



## 二、影响消除反应历程及活性因素

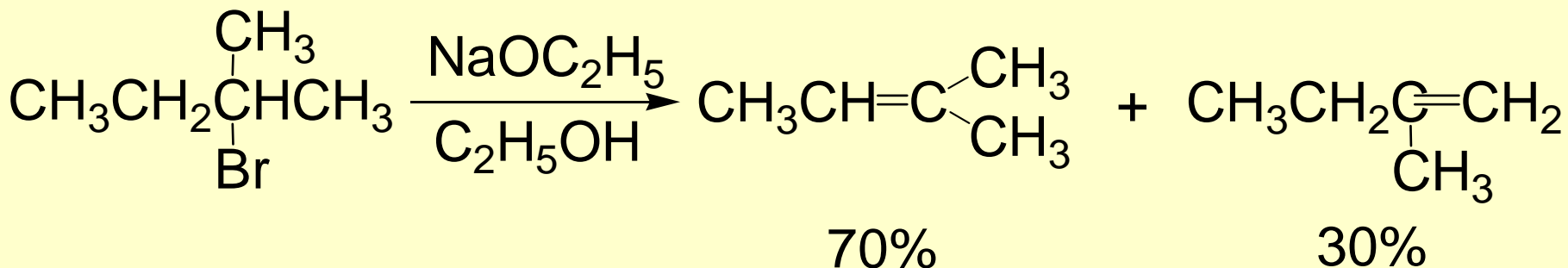
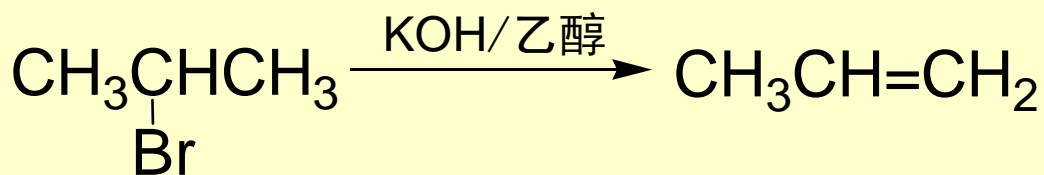
1、底物

2、 碱越强，浓度越大，利于E1CB、E2机理  
反之，利于E1机理。

3、离去基 离去基团越易离去，利于E1机理

4、溶剂  
极性越强，利于E1机理  
极性越弱，利于E2机理

### 三、消除反应的取向



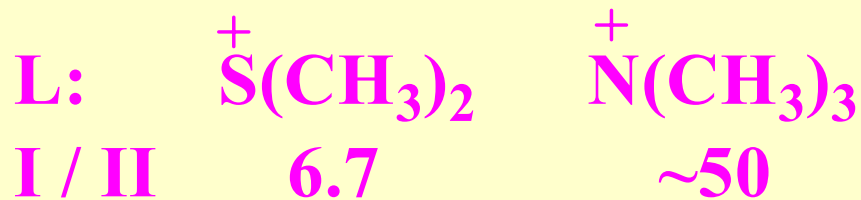
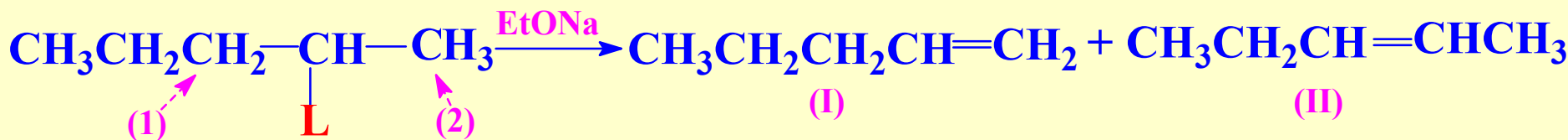
**扎衣采夫规则：**发生消去反应有两个  $\beta$  -H 时，优势产物是与含氢较少的  $\beta$  -C 上消除氢。

双键C上的烷基越多，烯烃就越稳定，越稳定的烯烃越易生成。

# 三、消除反应的取向

## 空间效应的影

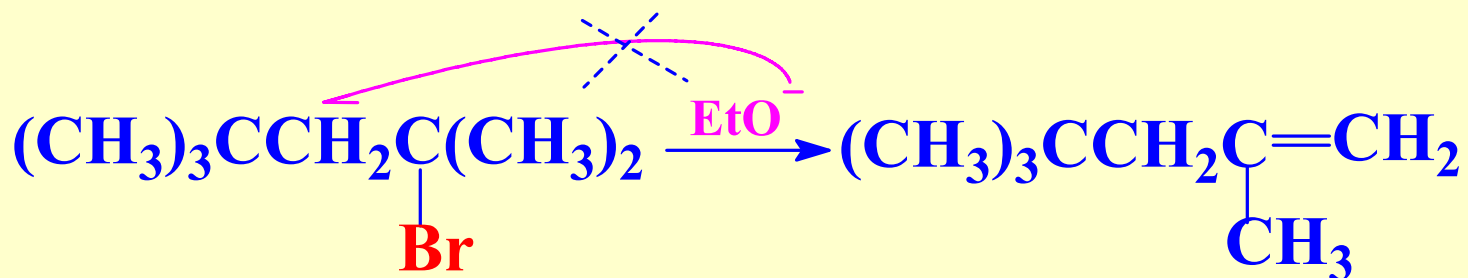
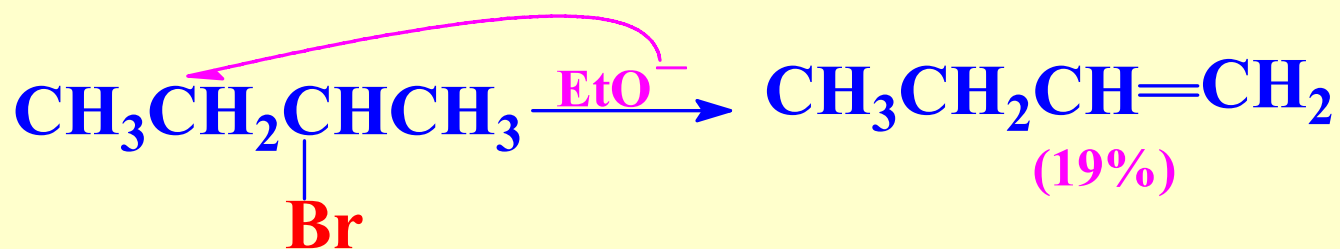
### 1) 离去基团的大



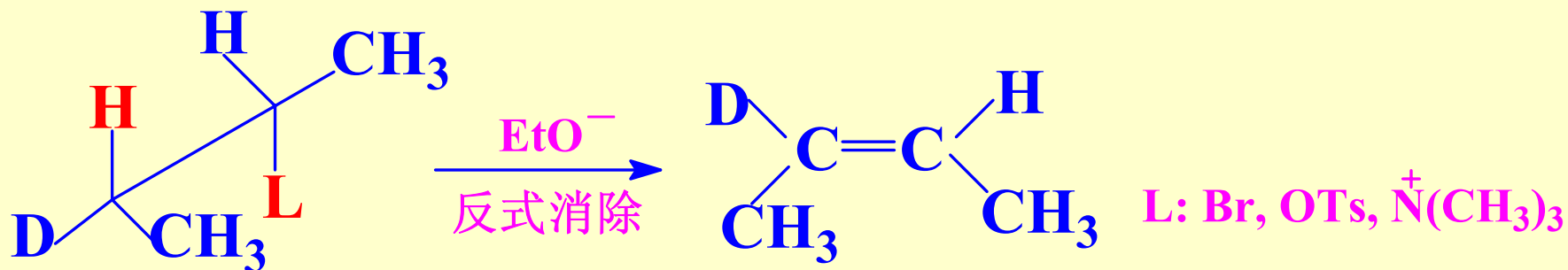
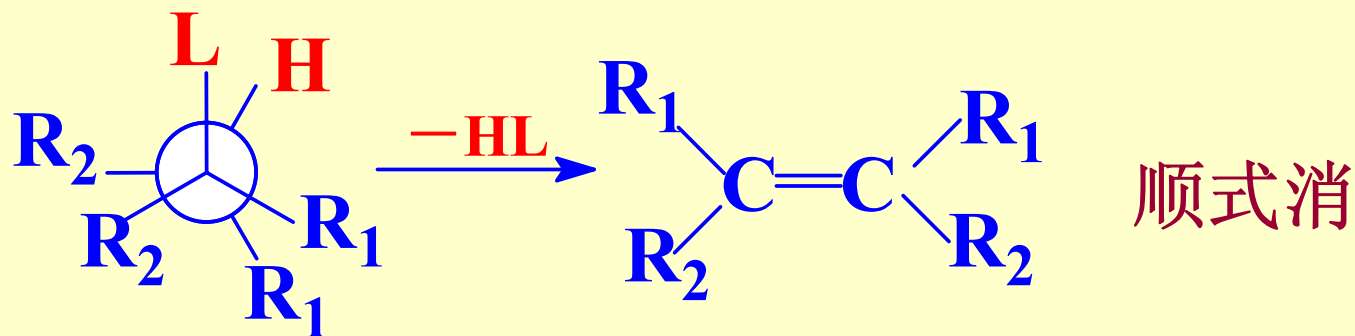
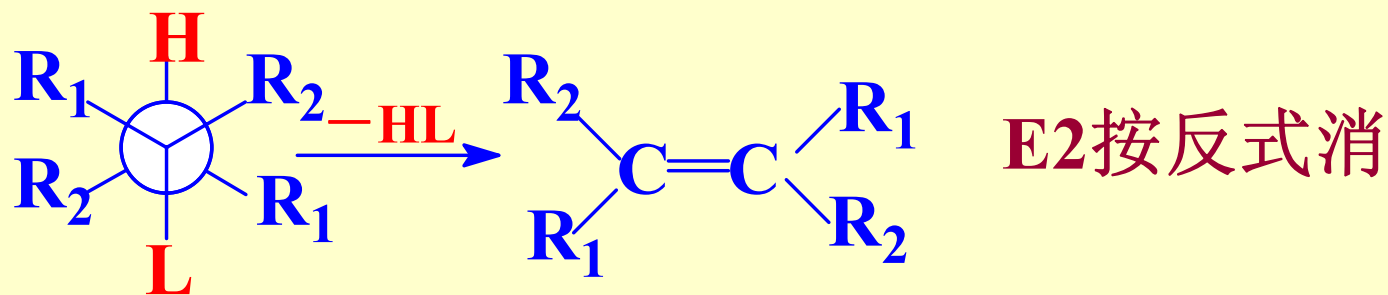
当离去基团的体积大时，碱不易进攻1位的氢，而易进攻2位的氢。

### 三、消除反应的取向

#### 2) 底物结构的影

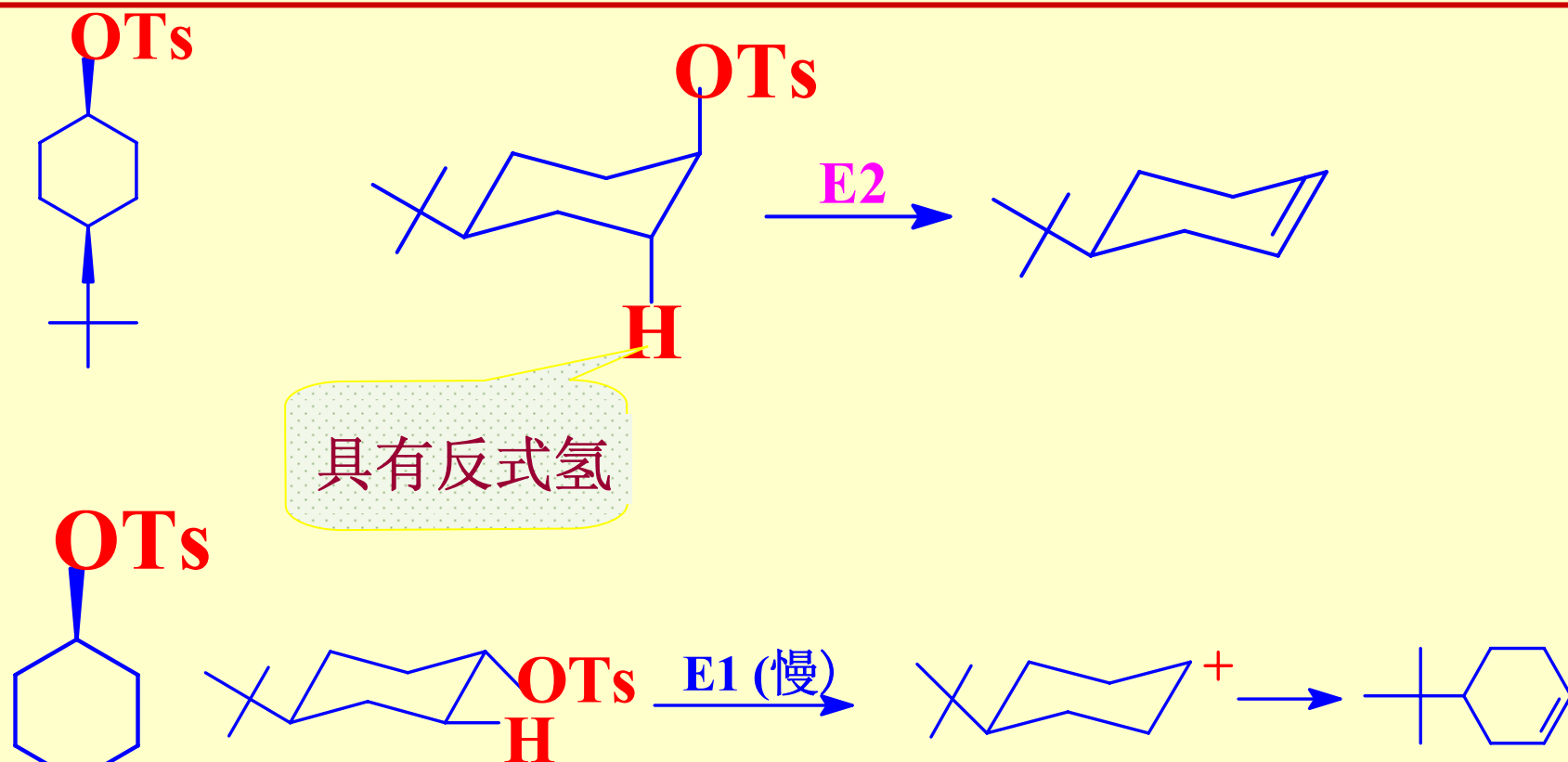


## 四、E2反应的立体化学



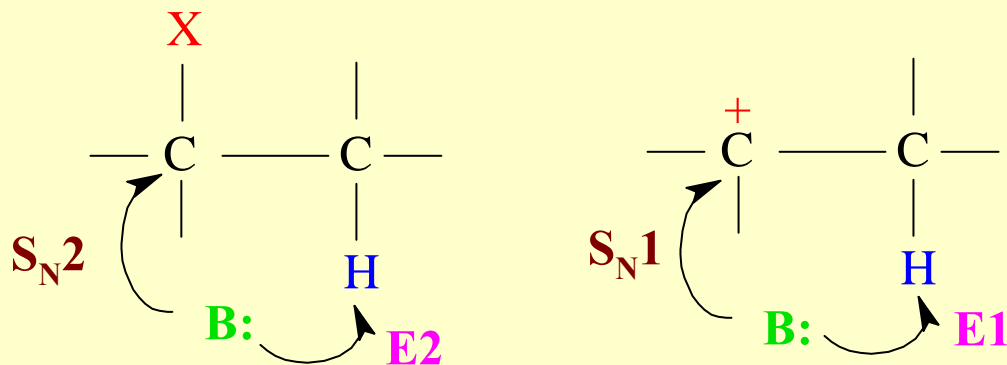


## 四、E2反应的立体化学



处于反式的氢在e键上，与OTs不在一平面上，反应按E1机理进行。

## 五、取代与消除反应的竞争



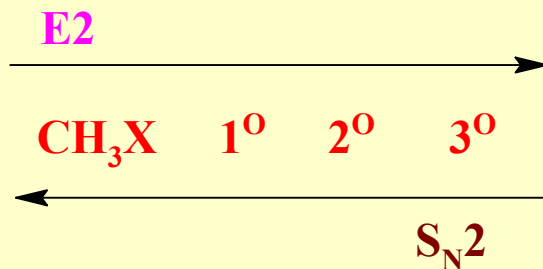
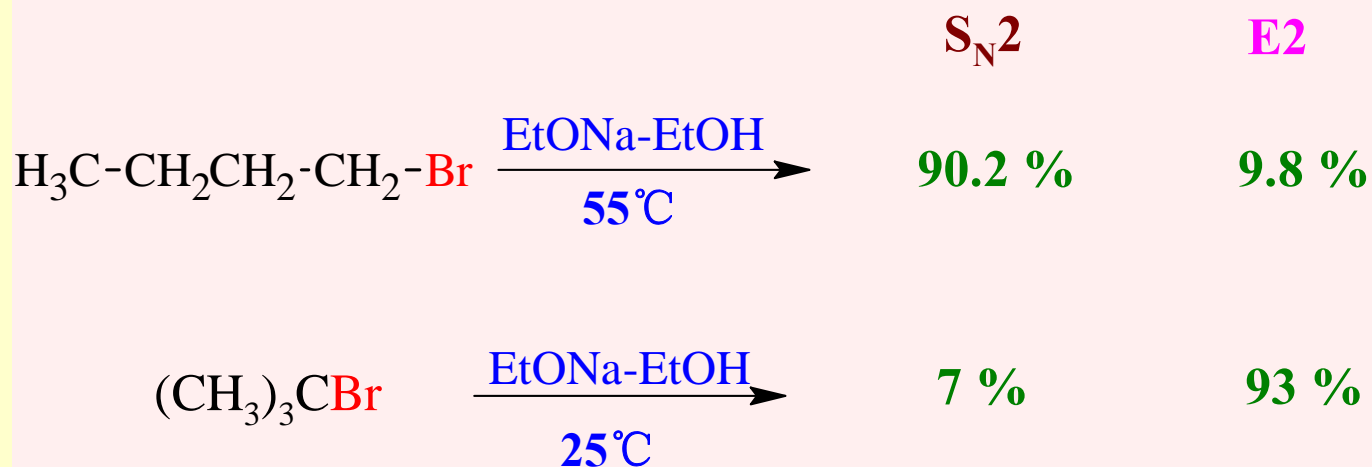
影响此二种反应的竞争因素:

### 1、反应物的结构

伯卤代烃易发生 $S_N2$ 反应，但其 $\alpha$ 或 $\beta$ -C上支链增加而增加位阻则有利于 $E2$ 。 $\beta$ -H酸性增大也利于 $E2$ 。

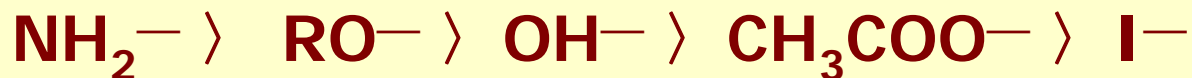
# 1、反应物的结构

叔卤代烷一般得到SN1与E1混合物，但强碱存在有利于E2。



## 2、试剂的碱性

碱性越大，浓度越大，越有利于E2反应，亲核性强有利于SN2反应



## 3、溶剂的极性

增加溶剂极性有利于取代，不利于消除，所以常用KOH水溶液从卤代烷制备醇，而用它的醇溶液制烯烃。

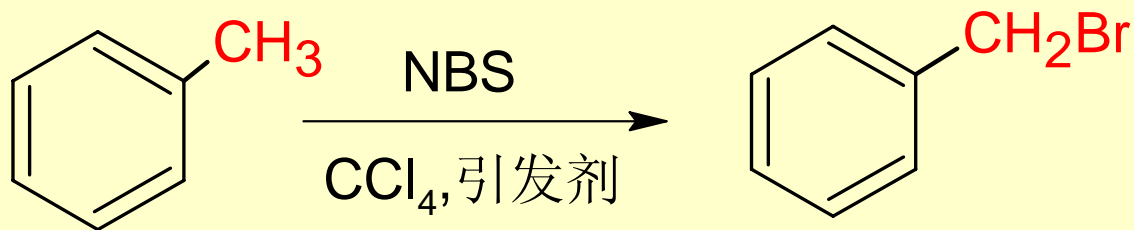
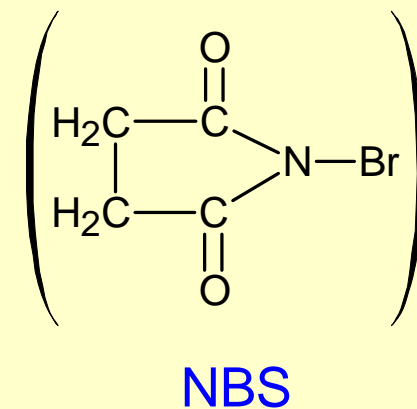
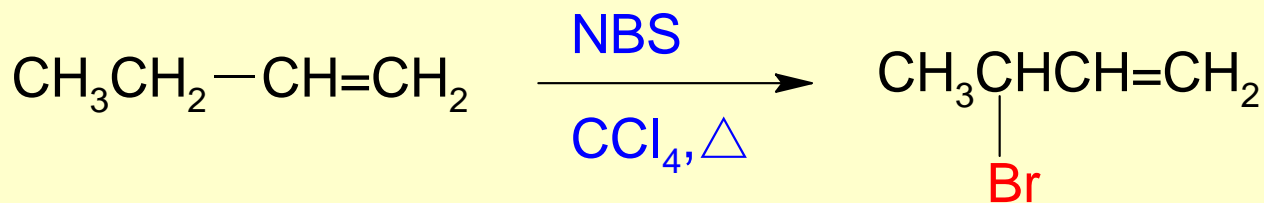
## 4、反应温度

升温有利于消除，这是消除反应活化能比亲核取代大的原因（如乙醇在硫酸作用下于140℃左右生成乙醚，在160~170℃生成乙烯）。

# 第五节 卤代烃的制备

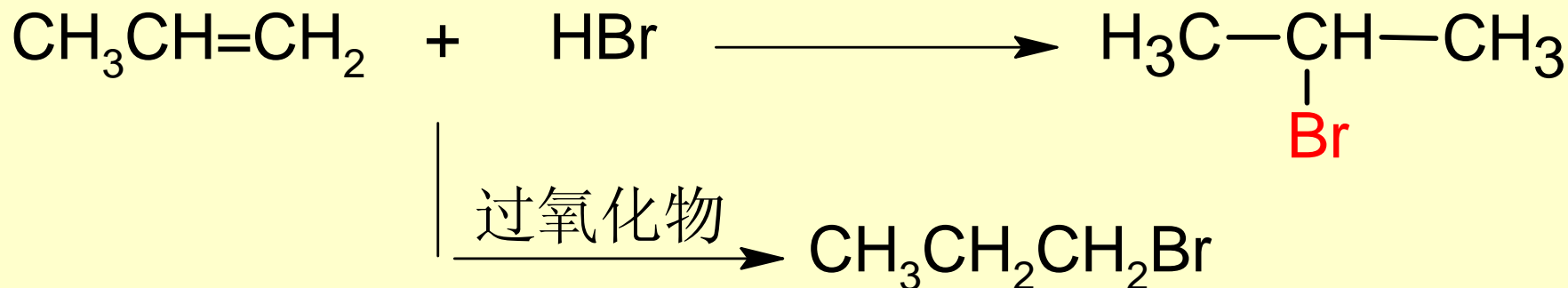
## 一、由烃制备

### 1、 烃的卤代

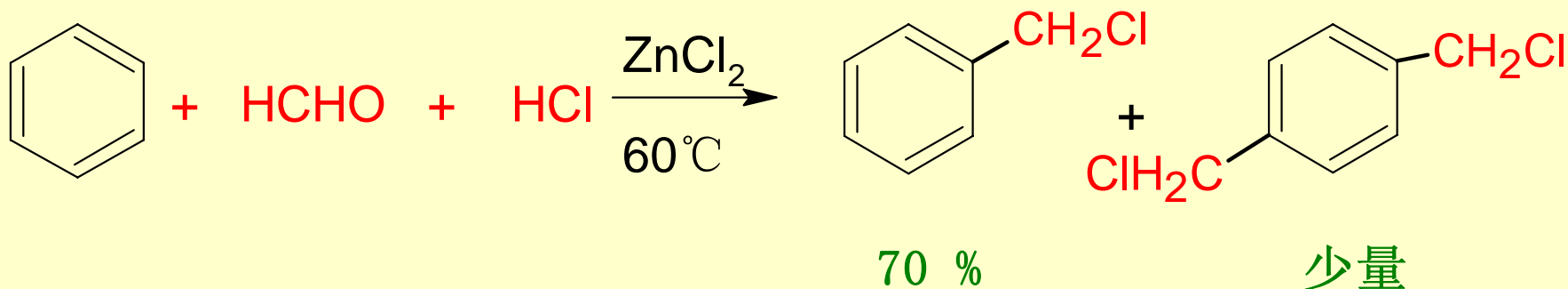


# 一、由烃制备

## 2、 不饱和烃的加成



## 3、 芳烃的氯甲基化反应



## 二、由醇制备

见第十章!

## 三、卤素置换反应

