

## 第八章 卤代烃 R-X

### § 8.1 卤代烃的分类, 命名和结构

#### 一. 卤代烃的分类

伯卤代烃:  $\text{RCH}_2\text{X}$

仲卤代烃:  $\text{R}_2\text{CHX}$

叔卤代烃:  $\text{R}_3\text{C}$

烯丙式:  $\text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ , 

乙烯式:  $\text{RCH}=\text{CH}-\text{X}$ , 

#### 二、命名

##### 1. 习惯命名法——某基卤

$\text{CH}_3\text{Cl}$   $(\text{CH}_3)_2\text{CHI}$   $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$   $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  异丁基氯

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  苄基氯

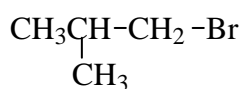
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$  烯丙基氯

$\text{CH}_2=\text{CHCl}$  乙烯基氯

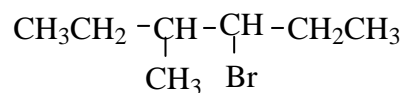
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  苄基氯

##### 2. 系统命名法:

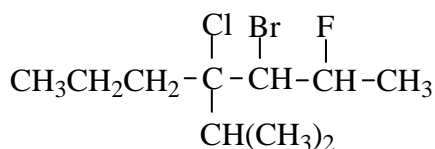
最长碳链为主链, 氯素和烃基作为取代基. 按最低系列原则确定其编号. 当氯素和烃基有相同编号时, 使烃基编号较小. 较优基团的命名, 烷基, 氯素.



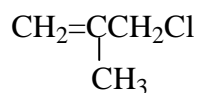
2-甲基-2-溴丙烷



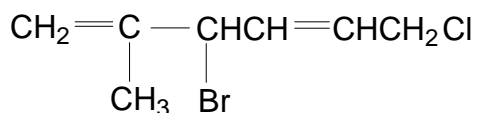
3-甲基-4-溴己烷



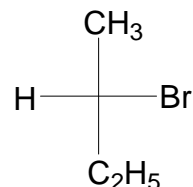
4-异丙基-2-氟-4-氯-3-溴庚烷



2-甲基-3-氯-1-丙烯

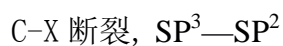
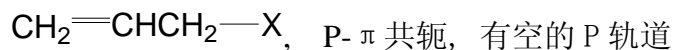
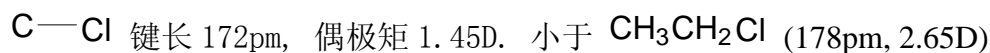
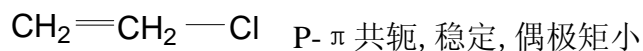


2-甲基-6-氯-3-溴-1,4-己二烯



(s)-2-溴丁烷

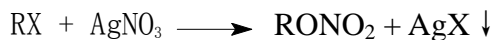
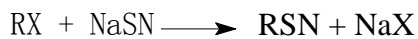
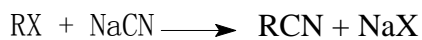
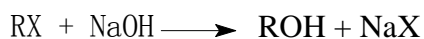
### 三. 结构



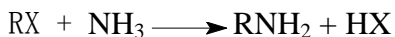
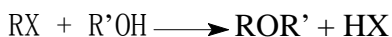
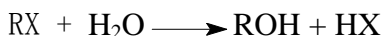
## 8.2 氯代烃的物理性质(自学)

### 8.3 氯代烃的化学性质

#### 一. 亲核取代: (Nucleophilic Substitution, S<sub>N</sub>)



进攻试剂是负离子,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ .

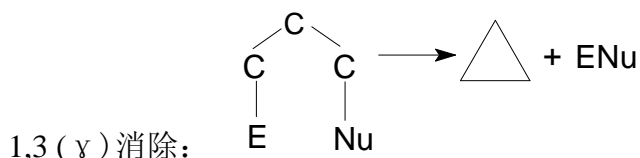
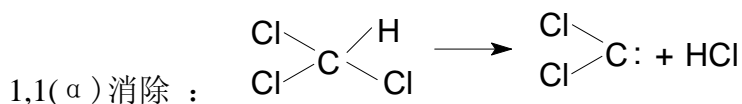
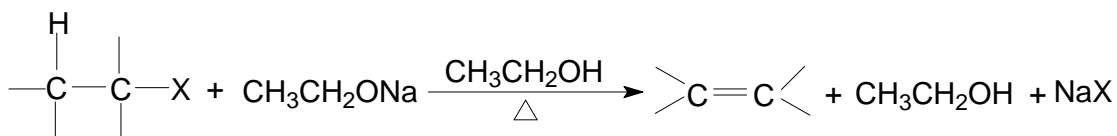


进攻试剂是有未共用电子对的中性分子



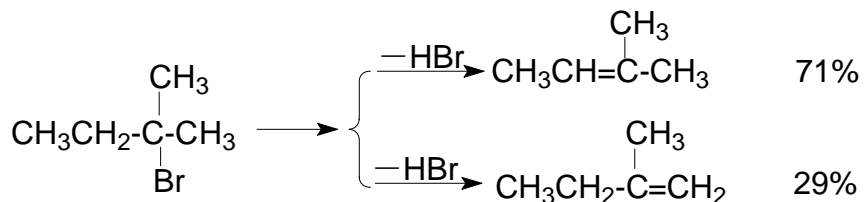
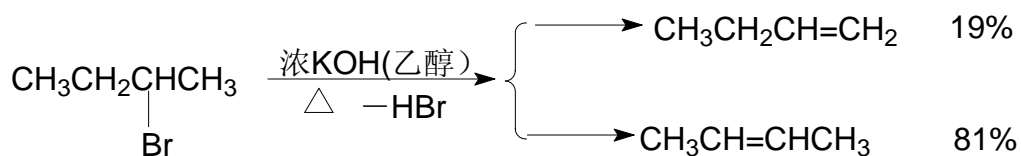
NaI 溶于丙酮

## 二. 消去反应: 1,2-消去

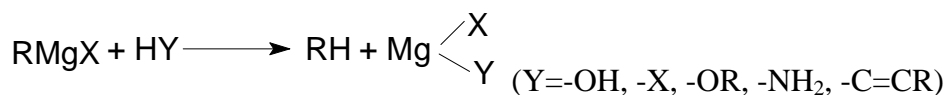


1. 脱HX的活性:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$  ( $\text{R}_3\text{CX} > \text{R}_2\text{CHX} > \text{RCH}_2\text{X} > \text{CH}_3\text{X}$ )

2. Saytzeff 规则(经验规则 1841-1910)



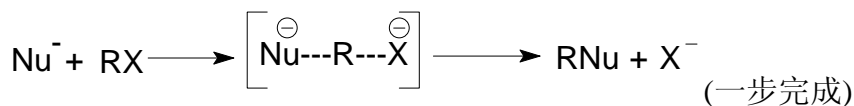
## 三. 与金属镁的反应:



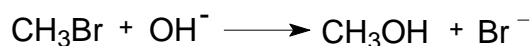


## 8.4 亲核取代反应历程

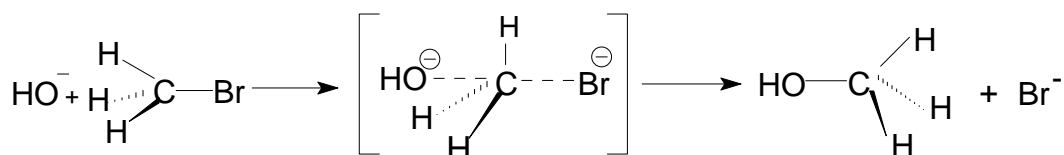
### 一. (a) S<sub>N</sub>2



$$V = k_2 [\text{RX}] [\text{Nu}^-]$$



$$V = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$$

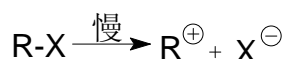


特点：1. 构型翻转—Walden 转化

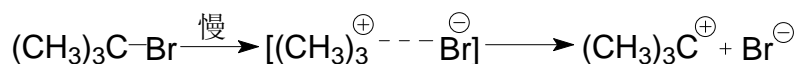
2. 连续进行，一步完成

3.  $V = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$

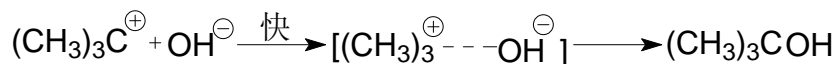
S<sub>N</sub>2 反应的能量变化曲线. (P167)



### (b) S<sub>N</sub>1



$V = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$  在低浓度NaOH或水中进行



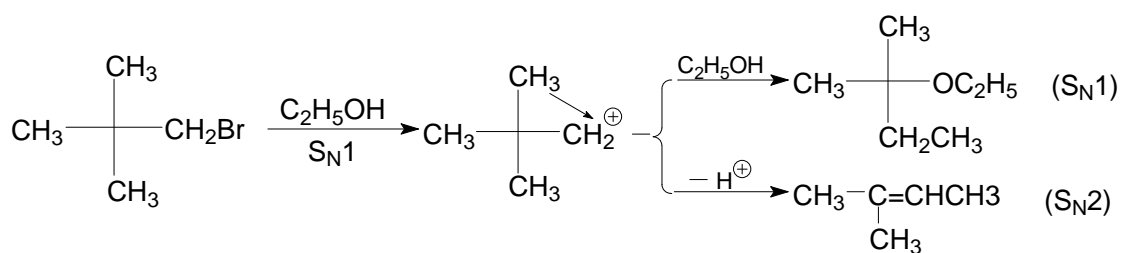
特点：产物为外消旋体，C<sup>+</sup> 中间体，(可通过测旋光，重排来推断反应历程)

反应分两步进行

$$V = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

S<sub>N</sub>1 反应的能量变化曲线. (P147)

重排:

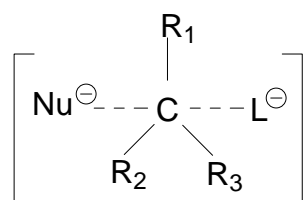


## 二. 影响 S<sub>N</sub>1, S<sub>N</sub>2 的因素

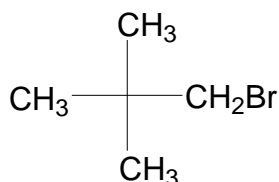
卤代烃的结构: 离去基团的性质, 进攻实际的亲核性, 溶剂效应等.

(a) 烷基结构

对于 S<sub>N</sub>2: 主要考虑空间效应. α-碳上烷基增加, 位阻加大, S<sub>N</sub>2 速率下降. 因为:

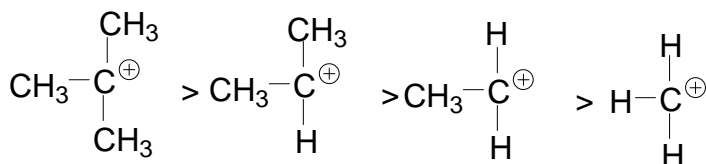


甚至 β-C 原子上的氢被甲基取代, 也能阻碍亲核试剂与之接近. 例如:



活性为: CH<sub>3</sub>X > 1° > 2° > 3°

对于 S<sub>N</sub>1,  $\begin{array}{c} | \\ \text{C}^{\oplus} \\ | \end{array}$  的形成及其稳定性是关键的一步. 因为:



(C<sup>+</sup>面三角形有利于空间拥挤的消除)

∴ 活性为: 3° > 2° > 1° > CH<sub>3</sub>X

CH <sub>3</sub> X	RCH <sub>2</sub> X	R <sub>2</sub> CHX	R <sub>3</sub> CX
∴ S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2, S <sub>N</sub> 1	S <sub>N</sub> 1

(b) 离去基团的影响: 离去倾向越大越容易.

(可极化性。∴ RI>RBr>RCl>RF)

碱性越弱, 越易离去. OH<sup>-</sup>是强碱, 不易离去。

(c) 进攻试剂的影响

对 S<sub>N</sub>1 无影响.

对 S<sub>N</sub>2 而言, [Nu<sup>-</sup>]越大越有利; 亲核能力越强越有利.

亲核能力:

(i) 一般碱性越强, 亲核性越强, 如 NH<sub>2</sub><sup>-</sup> > HO<sup>-</sup> > F<sup>-</sup>

(ii) 可极化度增大, 亲核性增强, 如 HS<sup>-</sup> > HO<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>

(iii) 试剂的溶剂化效应越强, 亲核性越小.

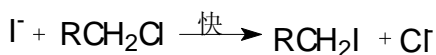
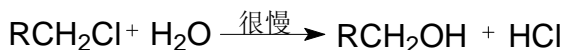
如在水溶液中 I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > F<sup>-</sup>

在非质子溶剂 (DMF, DMSO) 中 F<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>



对于 I<sup>-</sup> 来说, 无论作为亲核试剂还是作为离去基团都表现出很高的活性.

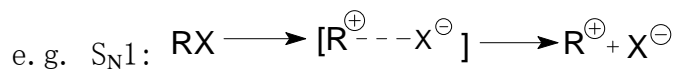
∴ 当一氯代烷进行 S<sub>N</sub>2 水解时, 常加入 I<sup>-</sup>, 使反应加快.



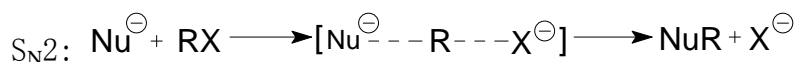
(d) 溶剂化效应: 溶剂与分子或粒子通过经典利二结合的作用.

极性溶剂对 S<sub>N</sub>1 有利;

非极性溶剂对 S<sub>N</sub>2 有利.



极性大的溶剂, 易使中性分子离解为离子, 对过渡态的形成有利.



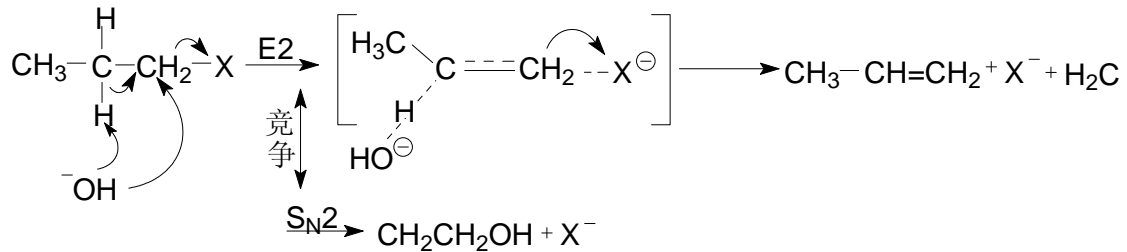
过渡态的电核较分散, 增加溶剂的极性反而使极性大的亲核试剂溶剂化.

改变溶剂的极性可以改变反应历程: 在强极性溶剂中, 伯卤代烷可按 S<sub>N</sub>1 进行;  
在非质子溶剂中, 叔卤代烷可按 S<sub>N</sub>2 进行.

## 8.5 消去反应的机理

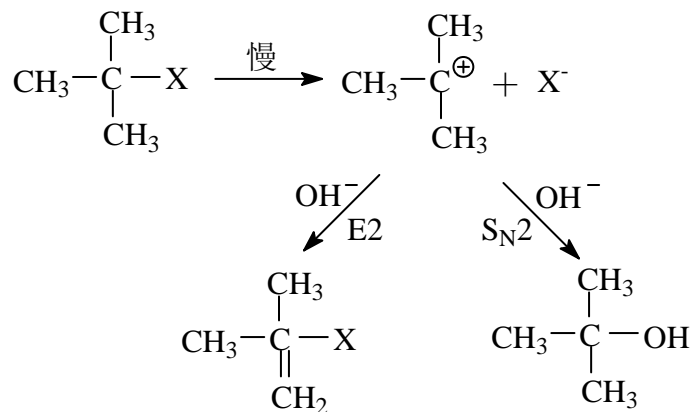
一. 消去反应历程(Elimination):

1. (a) 双分子消除反应历程(E2):

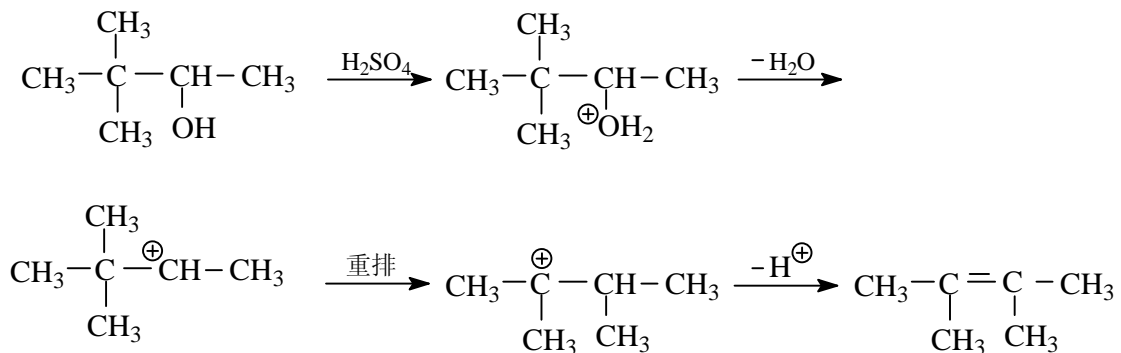


$$V = k[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}][\text{OH}^-]$$

(b) 单分子消除反应历程(E1)



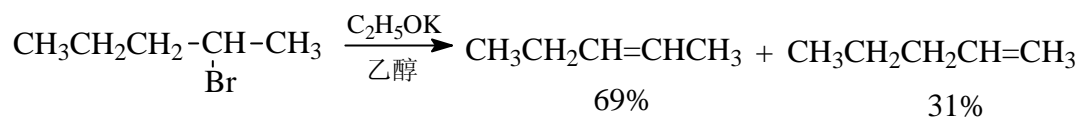
有重排 (Wagner-Meerwein 重排)



(c) 消除反应的取向

一般遵循 Saytzeff 规则

例如:



可以从过渡态和产物的超共轭效应来解释。

按 E1 历程进行的反应，一般都遵守 Saytzeff 规则。

按 E2 历程进行的反应，有些遵守 Saytzeff 规则。单当消去基团体积增大或β-氢空间位阻增加或进攻试剂体积较大时，则有可能遵守 Hoffmann 规则。

(1) 如以 L 反应

L	2-戊烯 %	1-戊烯 %
-I	70	30
-OSO <sub>2</sub> R	52	48
-S <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13	87
-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2	98

(2) 进攻试剂

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	70	30
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO <sup>-</sup>	27.5	72.5

(3) 反应物

	2-丁烯	1-丁烯
$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	81%	19%
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\underset{\text{Br}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	14%	86%

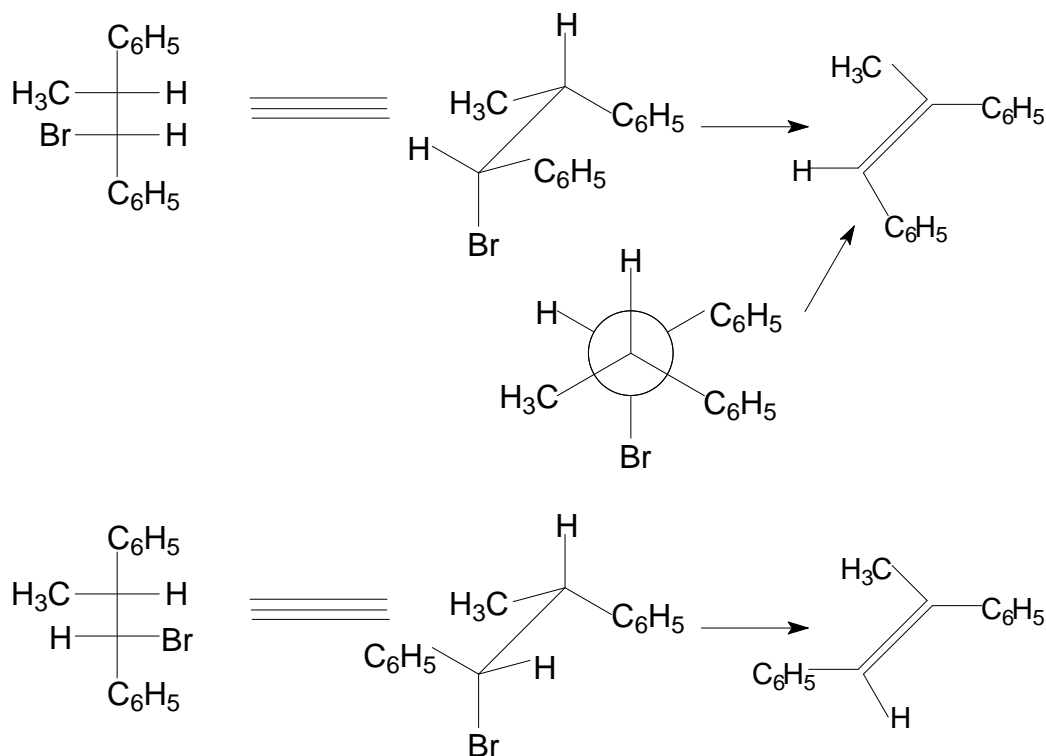
(d) 消除反应的立体化学

E1: C<sup>+</sup>

E2: 反式共平面消除

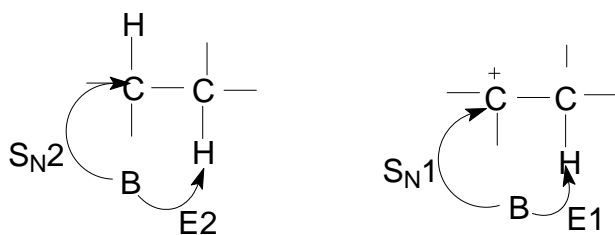
可使过渡态中部分形成的双键中的 p 轨道重叠。





## 2. 影响消除和取代反应的因素

(a) 烷基结构：进攻试剂碱性，溶剂极性，反应温度



烷基结构：



支链增多，亲核试剂进攻叔卤代烷的  $\alpha$ -C 原子比较困难，而进攻  $\beta$ -H 较易。对 E1 或对 SN1 更有利。因为产物较稳定。对于 SN2 E2 也如此。

(b) 亲核试剂

碱性强，有利于消除。

如碱性： $-\text{NH}_2 > \text{RO}^- > \text{HO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{I}^-$

当伯或仲卤代烷用 NaOH 水解，得到取代和消除两产物。

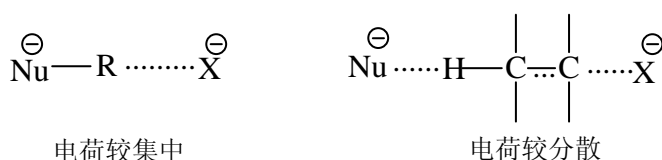
当伯或仲卤代烷用  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  或  $\text{I}^-$  时，仅得到取代产物。

$\therefore$  为了提高卤代烷水解产率，可用



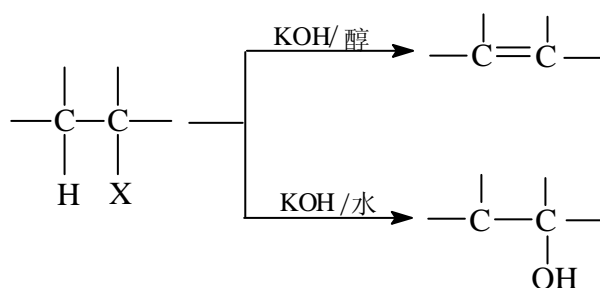
(c) 溶剂的极性: 极性增大，有利于取代，不利于消除。

取代:



溶剂极性大，不利于电荷分散，

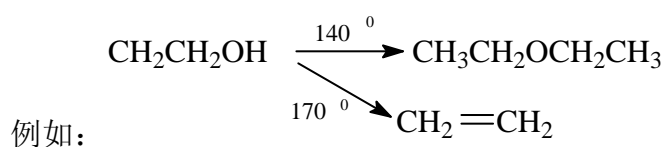
所以:



(d) 反应温度

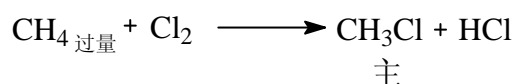
因为消除反应的过渡态要拉长 C-H 键，活化能较大。

所以升高温度对消除有利。

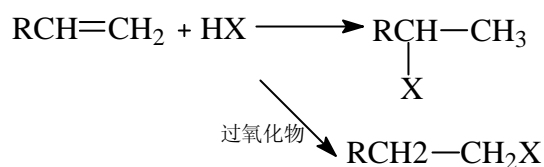


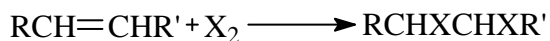
## 四 卤代烃的制备

1. 烷烃直接卤化 (主要是氯代烷)

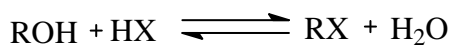


2. 不饱和烃加成





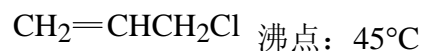
### 3. 由醇制备 (为主)



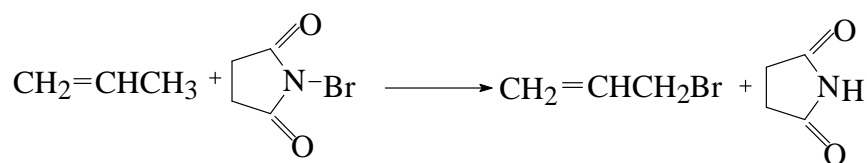
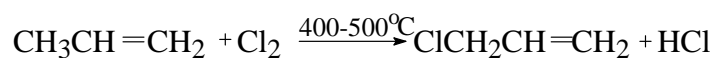
### 4. 卤化物互换 (仅适用于伯卤代烷, 叔, 仲太慢)



### 5. 烯丙基氯:



制备:



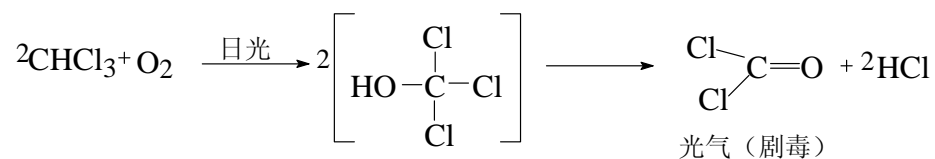
## 第三节 多卤代烃

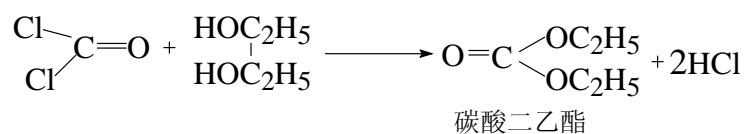
### 一. 命名

### 二. 分类和性质

### 三. 重要的多卤代烃

#### 1. $\text{CHCl}_3$ , 氯仿, 沸点: $61.2^\circ\text{C}$ , 不燃

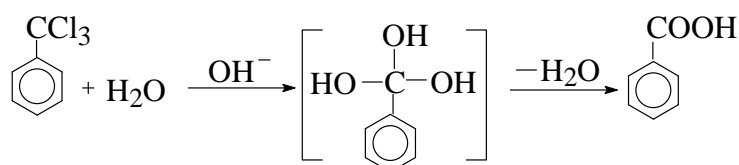




2.  $\text{CCl}_4$ , b.p.  $76.8^\circ\text{C}$



3. 芳环的 $\alpha$ 碳上有多个卤原子时：亲核取代



## 第四节 氟代烃

一. 氟代烃不稳定，易脱 HF 变为烯烃，单多氟代烃很稳定。

1.  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , b.p.  $-29^\circ\text{C}$ , 制冷剂, Freon.

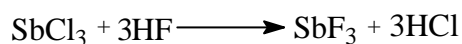
Freon-----Fabc, a: C 原子数减 1

b: H 原子数加 1

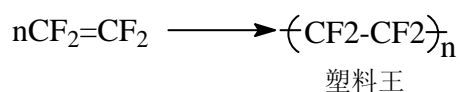
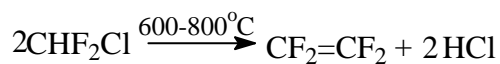
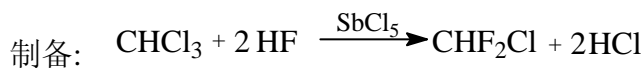
c: F 原子数

例如:  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ -----F12

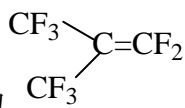
$\text{ClF}_2\text{C}-\text{CF}_2\text{Cl}$ -----F114



2.  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ , b.p.  $-76.3$



聚四氟乙烯-----Teflon-----不粘锅，生胶带



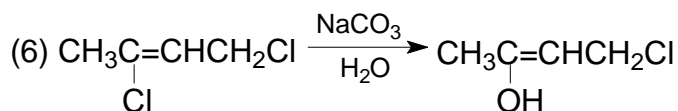
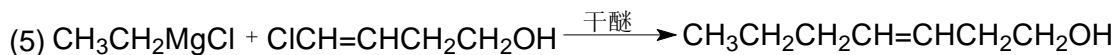
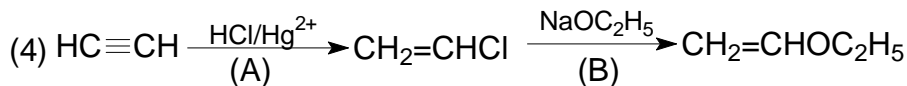
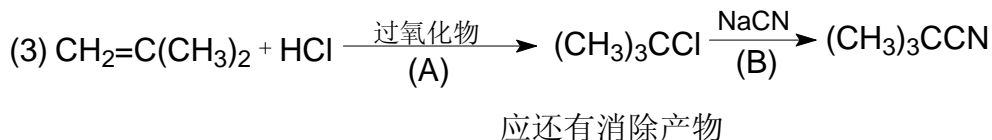
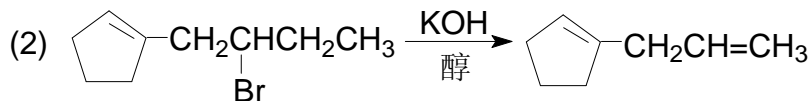
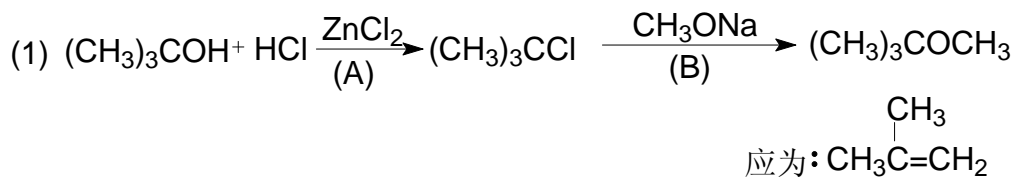
350°C 裂解为四氟乙烯，450°C 为

裂解为四氟乙烯，氟化异丁烯，其毒性为光气的 10 倍。

半致死量 (LD<sub>50</sub>) : 10 只老鼠在该气体 (1/200 万) 中，4 小时死一半。

### 练习

1. 指出下列各步有无错误？如有，指出错在何处。



2. 排列下列各组化合物发生 S<sub>N</sub>1, S<sub>N</sub>2, E2, E1 的活性顺序 (大到小)

(1) A. 2-溴-2-甲基丁烷, B. 1-溴戊烷, C. 2-溴戊烷

S<sub>N</sub>1: A > C > B      S<sub>N</sub>2: B > C > A

E1: A > C > B      E2: B > C > A

(2) A. 1-溴-3-甲基丁烷, B. 2-溴-2-甲基丁烷, C. 3-溴-2-甲基丁烷

S<sub>N</sub>1: B > C > A      S<sub>N</sub>2: A > C > B

E1: B > C > A      E2: A > C > B

1. 已知烷烃的分子式 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, 根据氯化反应产物的不同, 推测各烷烃的结构, 并

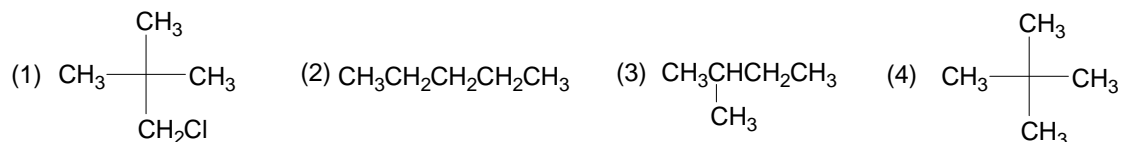
写出其构造式。

(1)如果一元氯代物只有一种。

(2)如果一元氯代物只有三种。

(3)如果一元氯代物只有四种。

(4)如果二元氯代物只可能有两种。

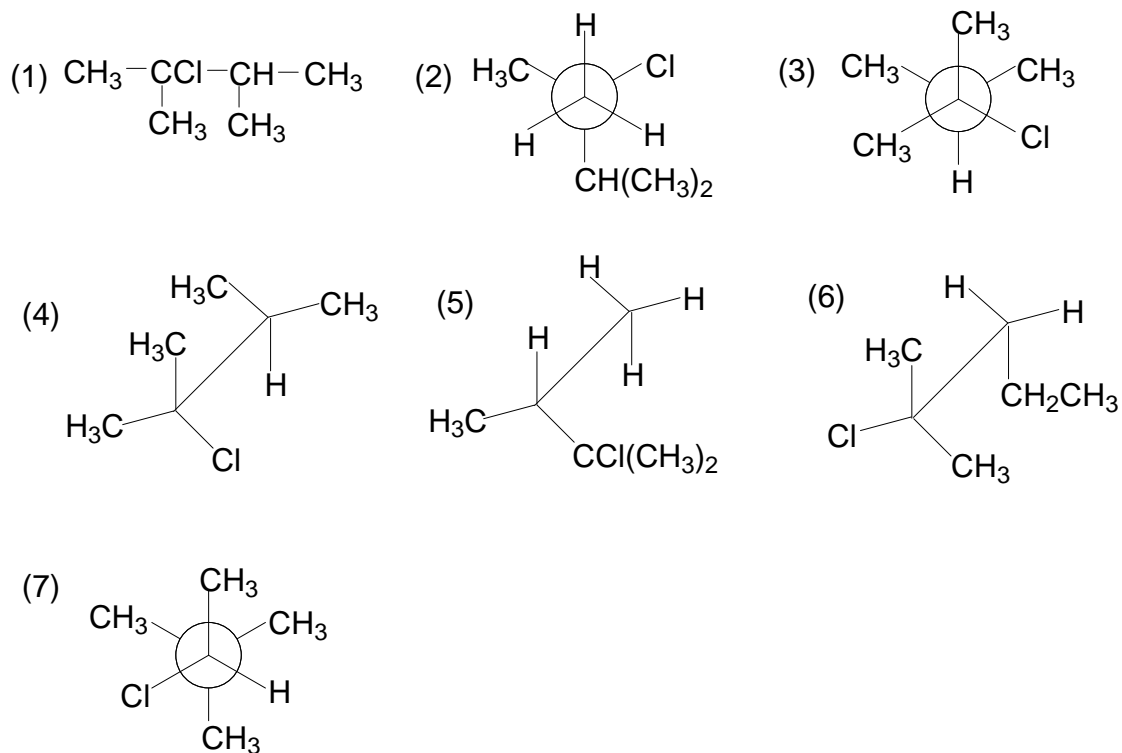


2. 比较下列化合物沸点的高低。

(1)正庚烷 (2)正己烷 (3)2-甲基戊烷 (4)2, 2-二甲基丁烷 (5)正 烷

(5)>(1)>(2)>(3)>(4)

3. 指出下列化合物中, 哪些所代表的是相同的化合物而只是构象表示不同, 哪些是不同的化合物。



除(6) (7)外, (2) (3) (4) (5)均为(1)的不同的构象表示式。