

# 第七章

## 卤代烃

### Alkyl halides

Among their many uses, alkyl halides are employed as industrial solvents, inhaled anesthetics in medicine, refrigerants, pesticides, fumigating and agents.

# 一、卤代烃的分类和命名

## 1. 分类

**按烃基结构** { 饱和卤代烃  
不饱和卤代烃  
芳香卤代烃

**按卤原子个数** { 一卤代烃  
二卤代烃  
多卤代烃

**按卤原子所连碳原子的类型** { 一级卤代烃  $RCH_2X$   
二级卤代烃  $R_2CHX$   
三级卤代烃  $R_3CX$

## 2. 命名

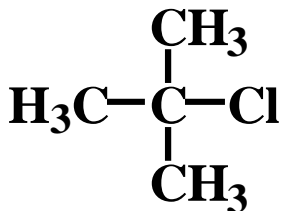
### 1) 习惯命名

根据烃基及卤素名称：**卤（代）某烷或某基卤**



**溴乙烷**

**ethyl bromide**



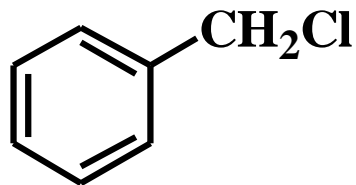
**氯代叔丁烷**

***tert*-butylchloride**



**三氯甲烷（氯仿）**

**chloroform**



**苄基氯（氯化苄）**

**benzyl chloride**

## 2) 系统命名

- 卤原子作取代基，编号使取代基的位次最小，取代基按“次序规则”较优基团在后列出。
- 卤代烃一般不作为一类母体化合物，个别普通名例外



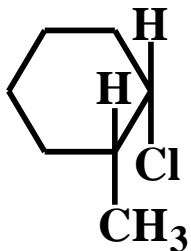
2,3-二甲基-4-氯己烷

4-chloro-2,3-dimethylhexane



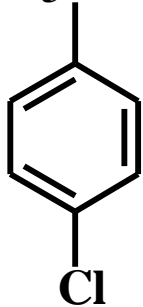
4-氯-2-戊烯

4-chloro-2-pentene



**(1*R*,2*S*)-1-甲基-2-氯环己烷**

**(1*R*,2*S*)-2-chloro-1-methylcyclohexane**

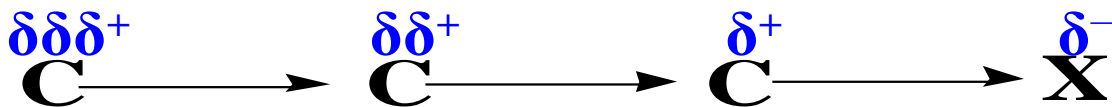


**4-对氯苯基-1,3-戊二烯**

**4-(4-chlorophenyl-1,3-pentadiene)**

## **二、卤代烃的物理性质**

### 三、卤代烃的化学性质



诱导效应 (Inductive effect) :

因某一原子和基团的静电诱导而引起的电子沿着碳链 ( $\sigma$ 键) 移动的效应。

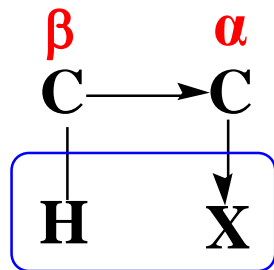
由于卤素的吸电子作用, 使得 $\alpha$ 碳原子带有部分正电荷, 这就使得其容易招受亲核试剂的攻击。

亲核试剂 (nucleophile) 是能提供电子的试剂, 带有负电荷和孤对电子, 用  $\text{Nu}^-$  来表示。如  $\text{OH}^-$ 、 $\text{NH}_3$  等。

由亲核试剂进攻发生的 (取代) 反应称亲核 (取代) 反应。

亲核取代反应 Nucleophilic Substitution

简称 S N

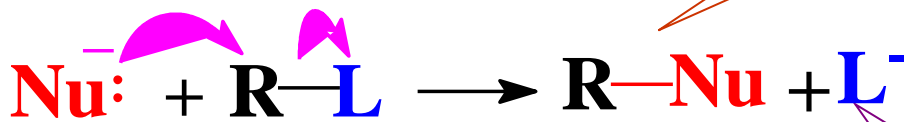


消除反应

Elimination

# (一) 亲核取代反应S<sub>N</sub>

通式:



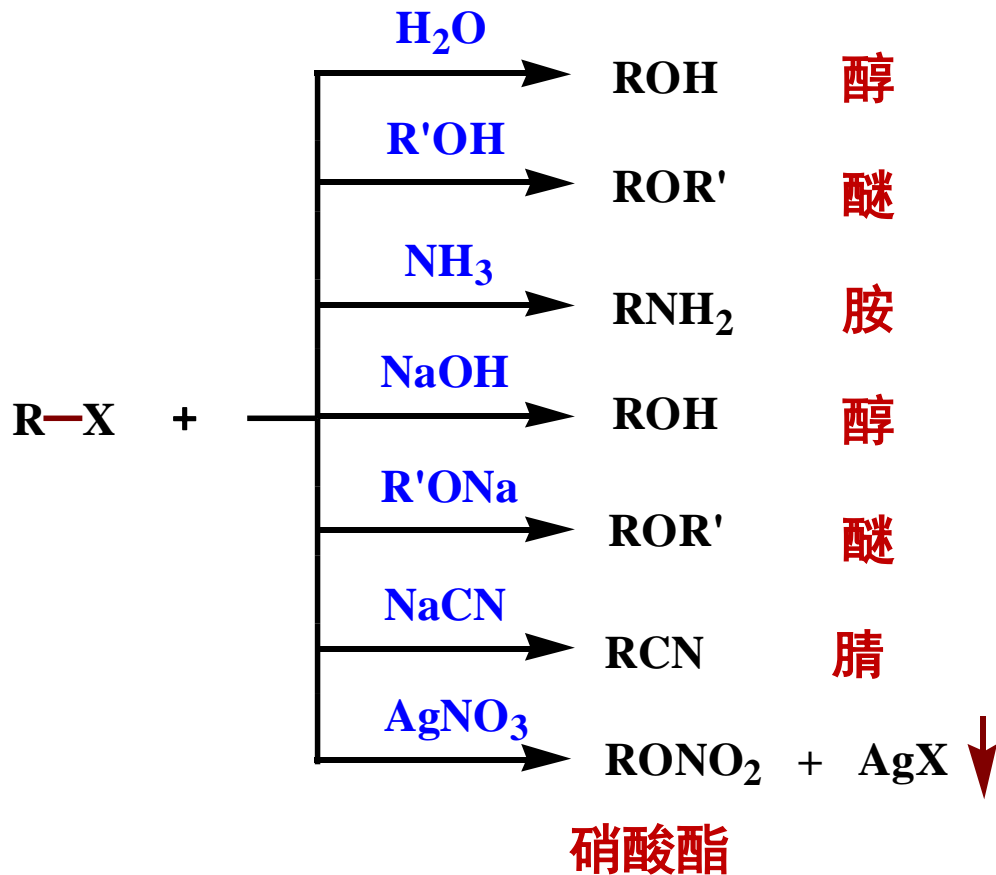
取代产物  
product

亲核试剂  
nucleophile

反应底物  
substrate

离去基团  
leaving group

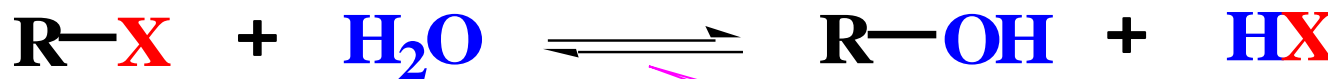
# 1. 反应实例



亲核试剂：  
分子  
负离子

既用作溶剂，又作为反应试剂，此类反应称作**溶剂解**（solvolysis）

## 1) 水解



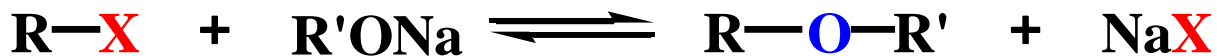
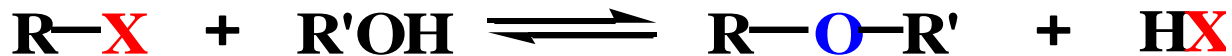
增加浓度

加入NaOH

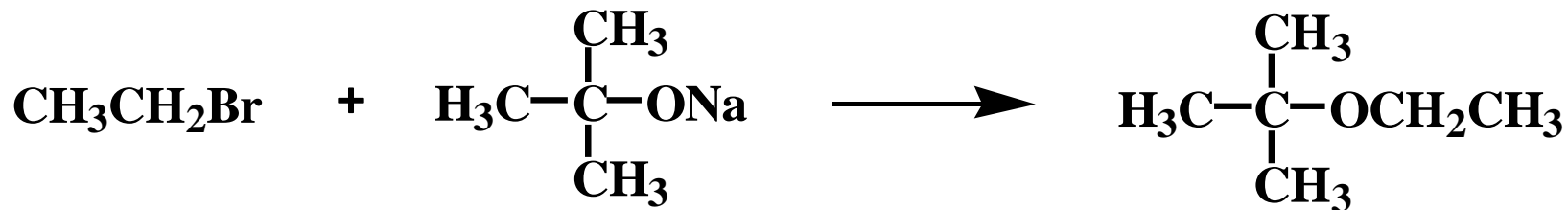
卤烃水解速率：



## 2) 醇解



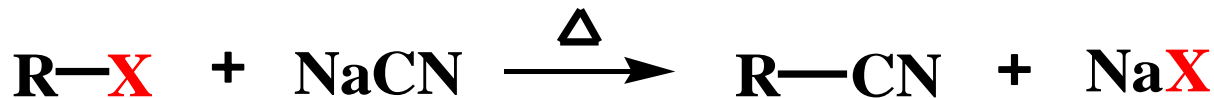
### 威廉姆森合成 (Williamson synthesis)



### 3) 氨解



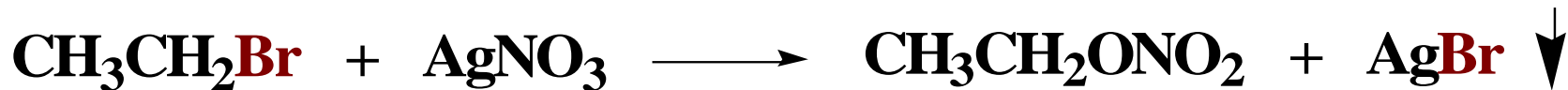
### 4) 与氰化钠（钾）反应



主要一级  
卤烃

可转变为  
其它产物

## 5) 与硝酸银反应



## 6) 碘化物的形成 卤素交换反应

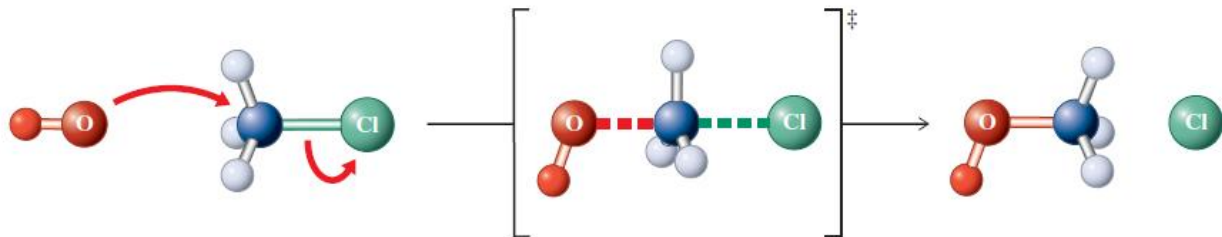
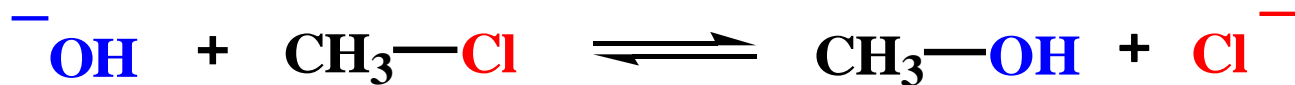


## 2. 反应机理

### 1) 双分子亲核取代反应S<sub>N</sub>2

#### Bimolecular Nucleophilic Substitution

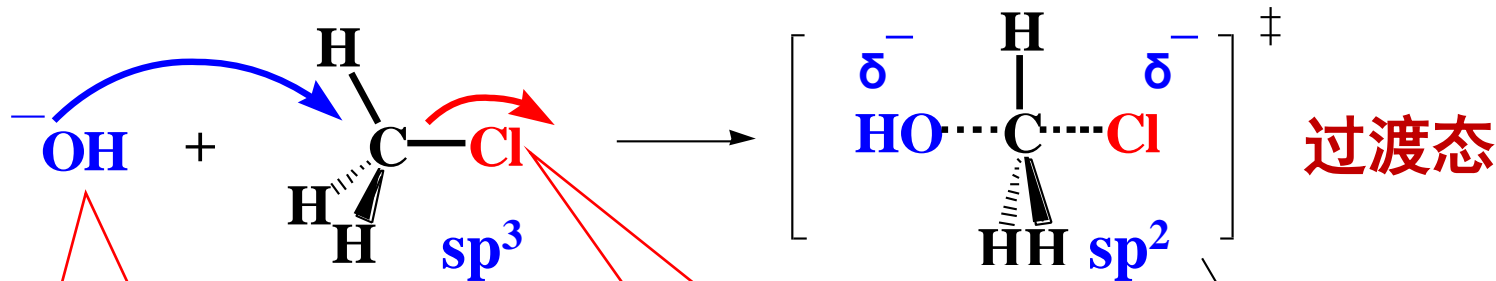
例如



动力学研究表明：反应速率与底物的浓度和试剂的浓度同时相关。



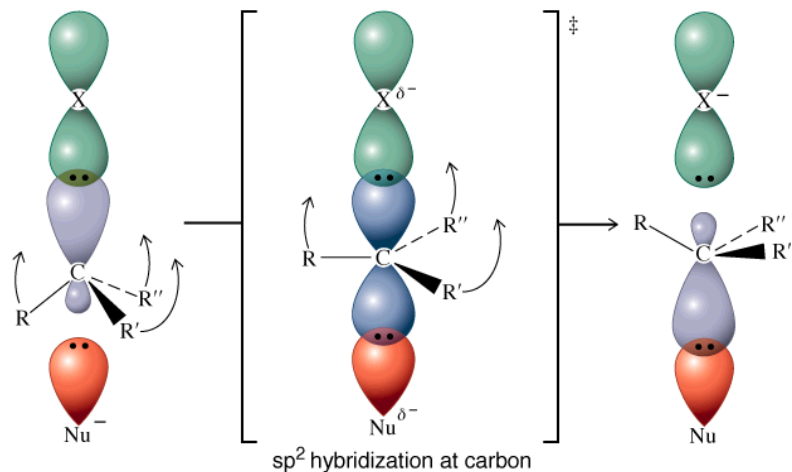
其反应机理为：



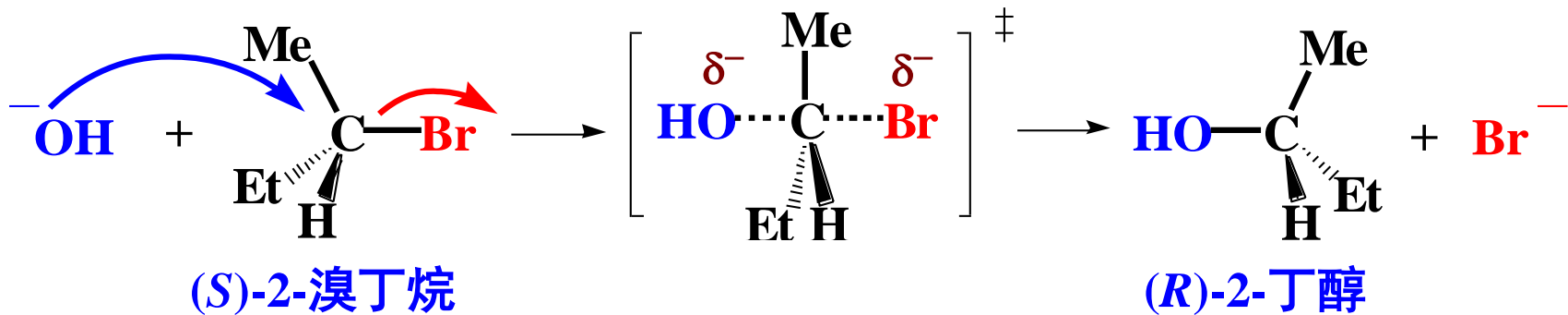
亲核试剂从离去基团的背面接近中心碳原子

同时，离去基团也逐步地离开底物分子

新键的形成与旧键的断裂同时发生。



由于试剂从离去基团的背后进攻中心碳原子，所以产物可能发生构型翻转—**瓦尔顿Walden转化**。



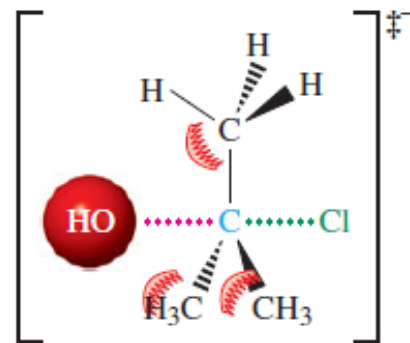
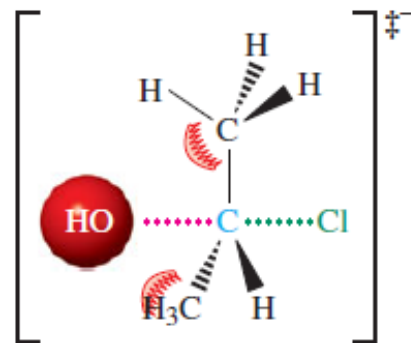
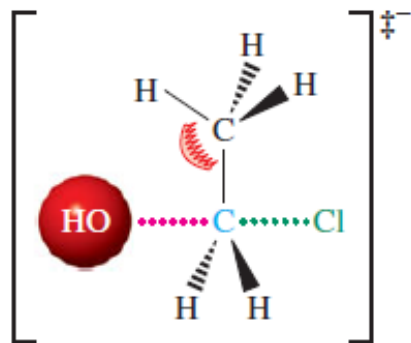
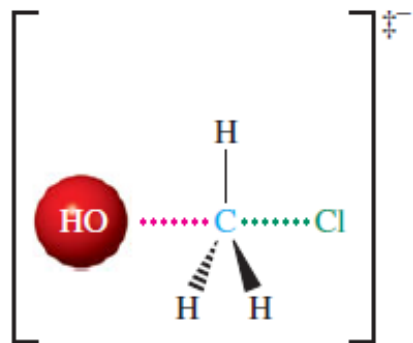
$S_N2$ 反应特点： a. 一步完成

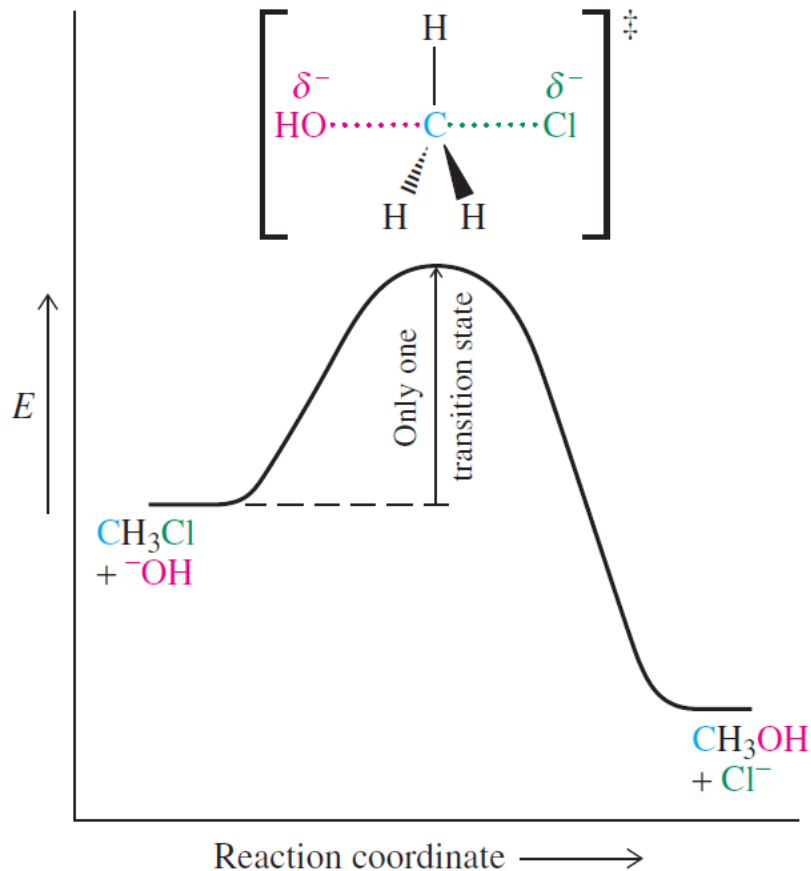
b. 反应速率与两个反应物浓度有关

c. 有可能发生构型转化

d. 空间位阻影响反应速率

即：  $CH_3X > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$  卤烃



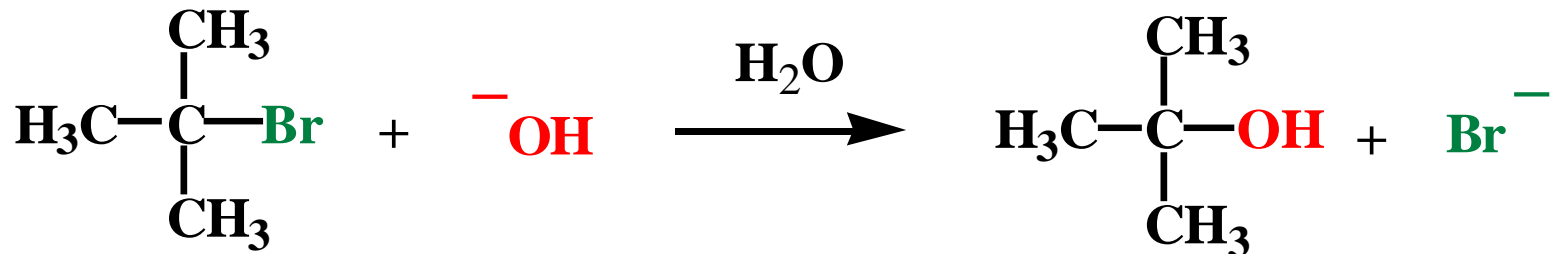


**Potential energy diagram for an  $S_N2$  reaction.**  
**The process takes place in a single step, with a single transition state.**

**氯甲烷水解反应进程-能量图**

## 2) 单分子亲核取代反应S<sub>N</sub>1

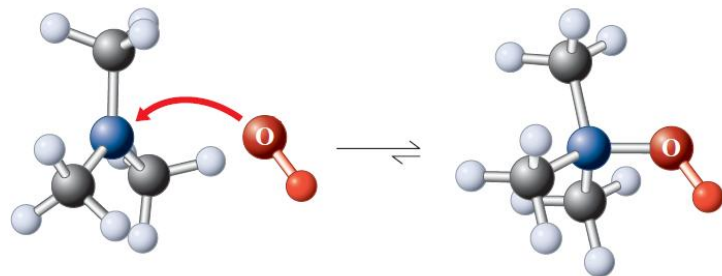
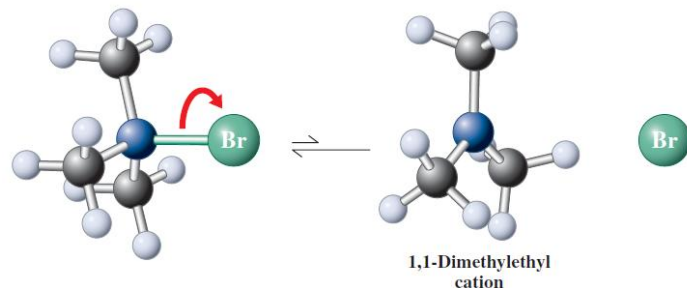
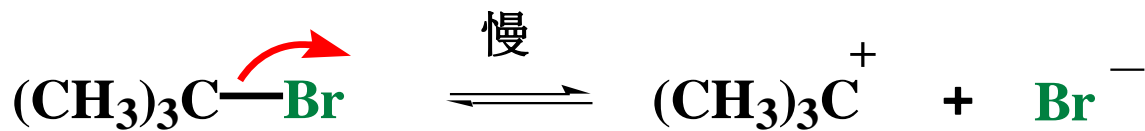
### Unimolecular Nucleophilic Substitution

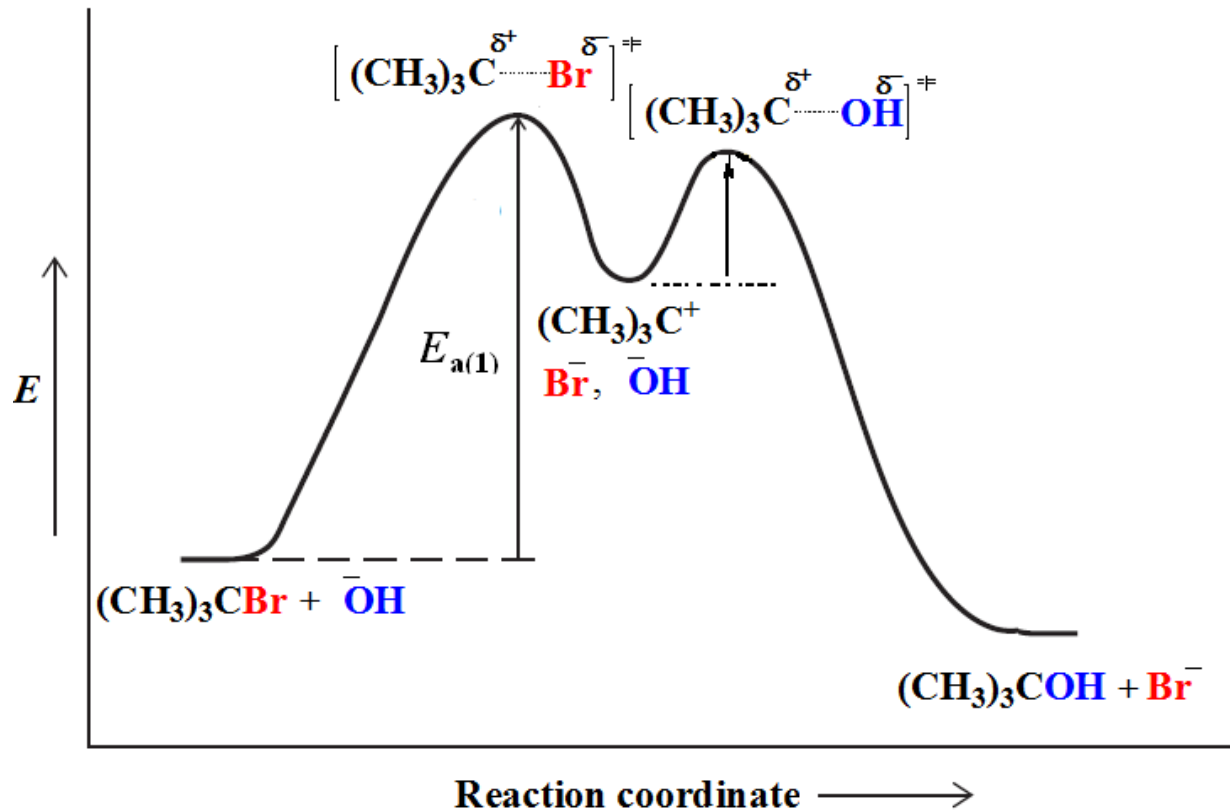


$$V=k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

一级反应

根据实验结果，认为反应分两步进行：

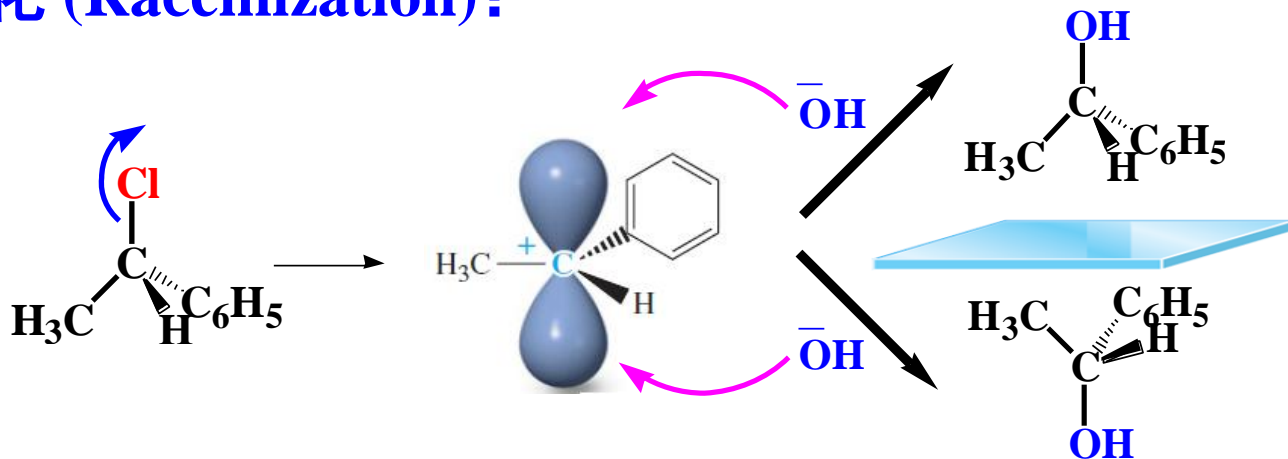




The **rate-determining step** is the dissociation of the haloalkane to an **alkyl cation** and **bromide**.

2-甲基-2-溴丙烷水解反应能量图

## 外消旋化 (Racemization):



**碳正离子越稳定，消旋化程度越大**

- $S_N1$ 反应特点:
- a. 二步完成，形成中间体
  - b. 反应速率与卤烃浓度有关
  - c. 有可能发生消旋现象
  - d. 碳正离子稳定性决定V

即:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\text{X}$

### 3.影响亲核取代反应的因素

#### 1) 底物结构(Structure of the substrate)

##### a. 烃基结构 (3°、2°、1°)



卤代烷	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHBr	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CBr
<b>S<sub>N</sub>2相对速度</b>	<b>145</b>	<b>1</b>	<b>0.0078</b>	<b>&lt;0.00051</b>
<b>S<sub>N</sub>1相对速度</b>	<b>0.0034</b>	<b>0.013</b>	<b>0.023</b>	<b>100</b>

**S<sub>N</sub>1: 3° > 2° > 1° > CH<sub>3</sub>X (碳正离子稳定性)**

**S<sub>N</sub>2: CH<sub>3</sub>X > 1° > 2° > 3° 卤烃 (空间位阻)**

$S_N1$ 与 $S_N2$ 同时存在、相互竞争。

3° 卤烃以 $S_N1$ 为主，1° 卤烃倾向于 $S_N2$ ，

2° 卤烃兼而有之。

## b. 离去基团 (leaving group)

离去能力强、稳定性大，对 $S_N1$ 与 $S_N2$ 均有利，尤其 $S_N1$ 。

离去基团稳定性：



弱碱是好的离去基团

Weak bases are good leaving groups

## 2) 亲核试剂 (**The nucleophile**)

亲核能力、浓度

亲核性(nucleophilicity): 置换离去基团的能力

碱性(basicities): 与质子结合的能力

大多情况下是一致的  
**strong bases typically make  
good nucleophiles**

亲核能力增强, 有利于 $S_N2$ 反应,  
减弱, 有利于 $S_N1$ 反应。

负离子的亲核性比相应的中性分子强。

Of a pair of nucleophiles containing the same reactive atom, the species with a negative charge is the more powerful nucleophile.



亲核试剂浓度增大  $\left\{ \begin{array}{l} \text{S}_{\text{N}}2 \text{ 速率加快} \\ \text{S}_{\text{N}}1 \text{ 无影响} \end{array} \right.$

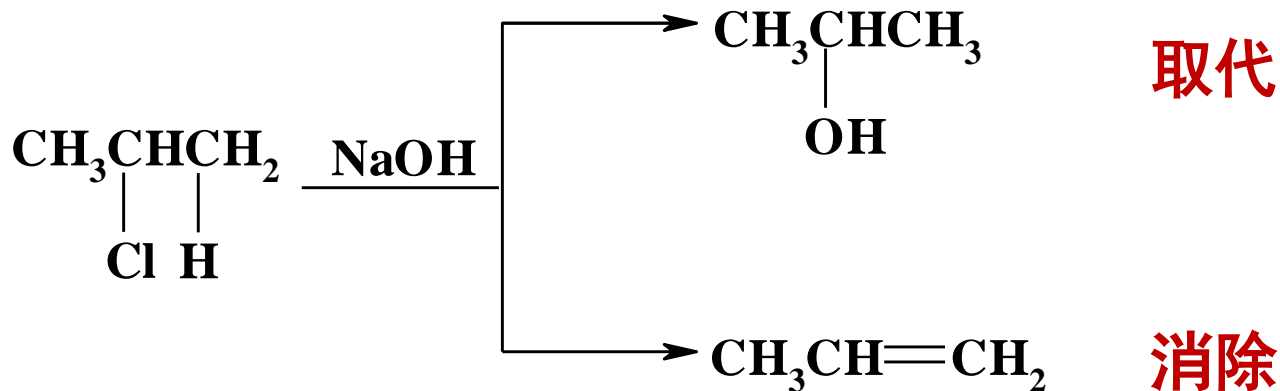
### 3) 溶剂 (Solvents)

溶剂极性大，有利于按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理进行。

用极性非质子溶剂（如DMF, DMSO）代替极性质子溶剂，可以增强亲核试剂的亲核性，结果使 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应速率大大加速。

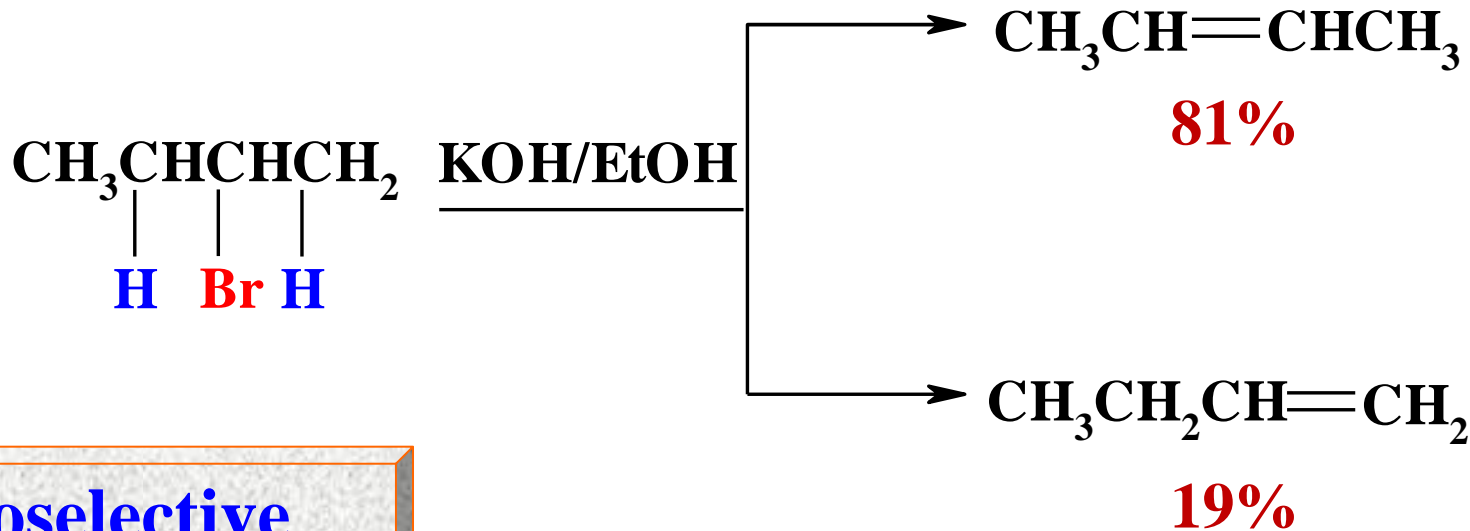
## (二) 消除反应

### 1. 反应实例



分子失去一个简单分子形成不饱和键的反应  
——消除反应

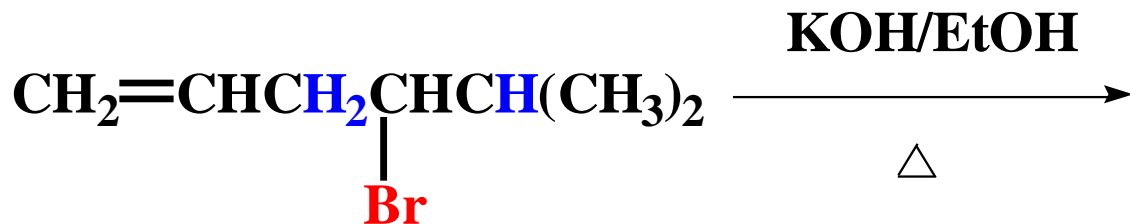
(Elimination reaction, E)



regioselective

查依采夫规则 (Saytzeff Rule) :

卤烃消除卤化氢时, 氢总是从含氢较少的 $\beta$ 碳上脱去  
(得到双键上烷基取代多的烯烃)。

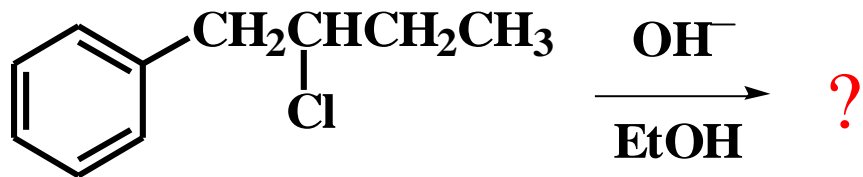


## 查依采夫规则本质

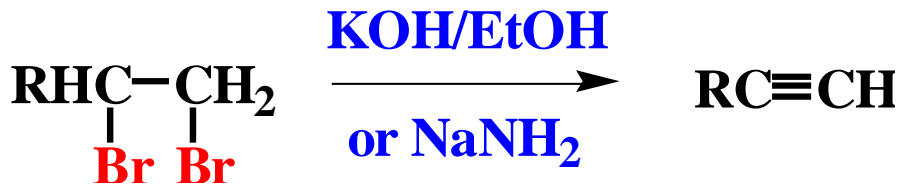
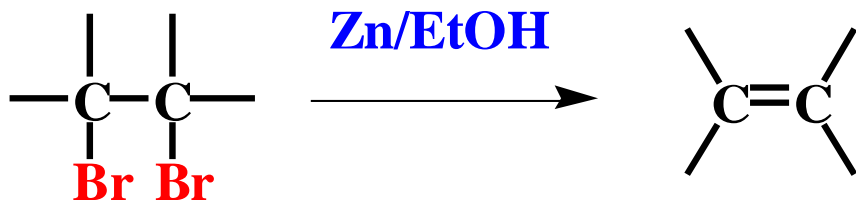
卤烃消除卤化氢，得到稳定的烯烃。

The key is

relative stabilities of the alkenes



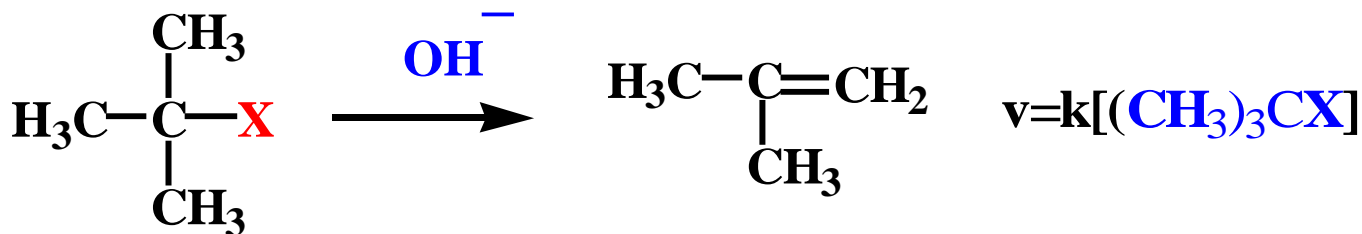
其他消除反应:



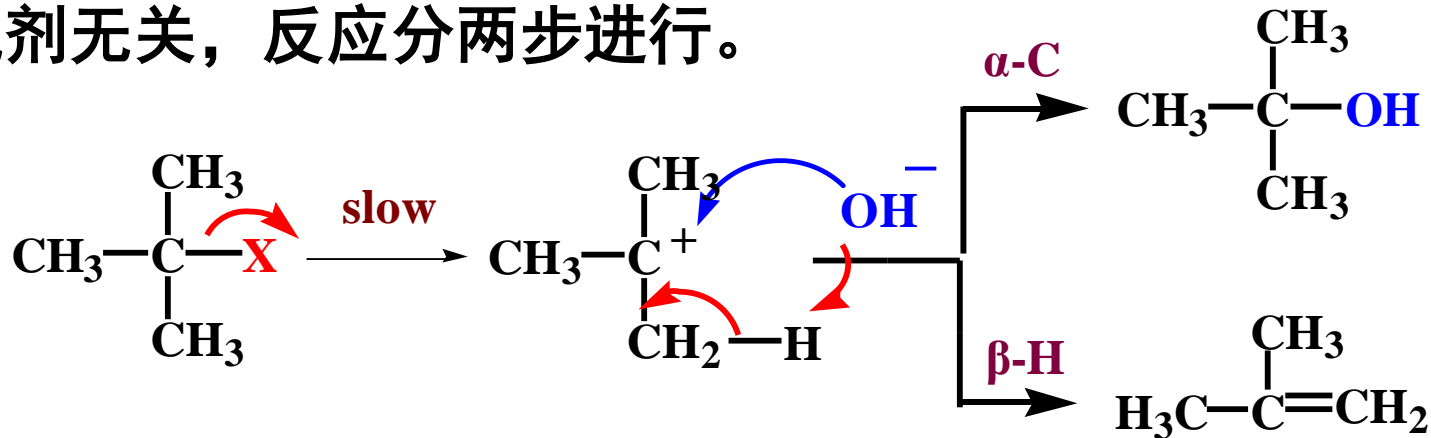
## 2. 反应机理

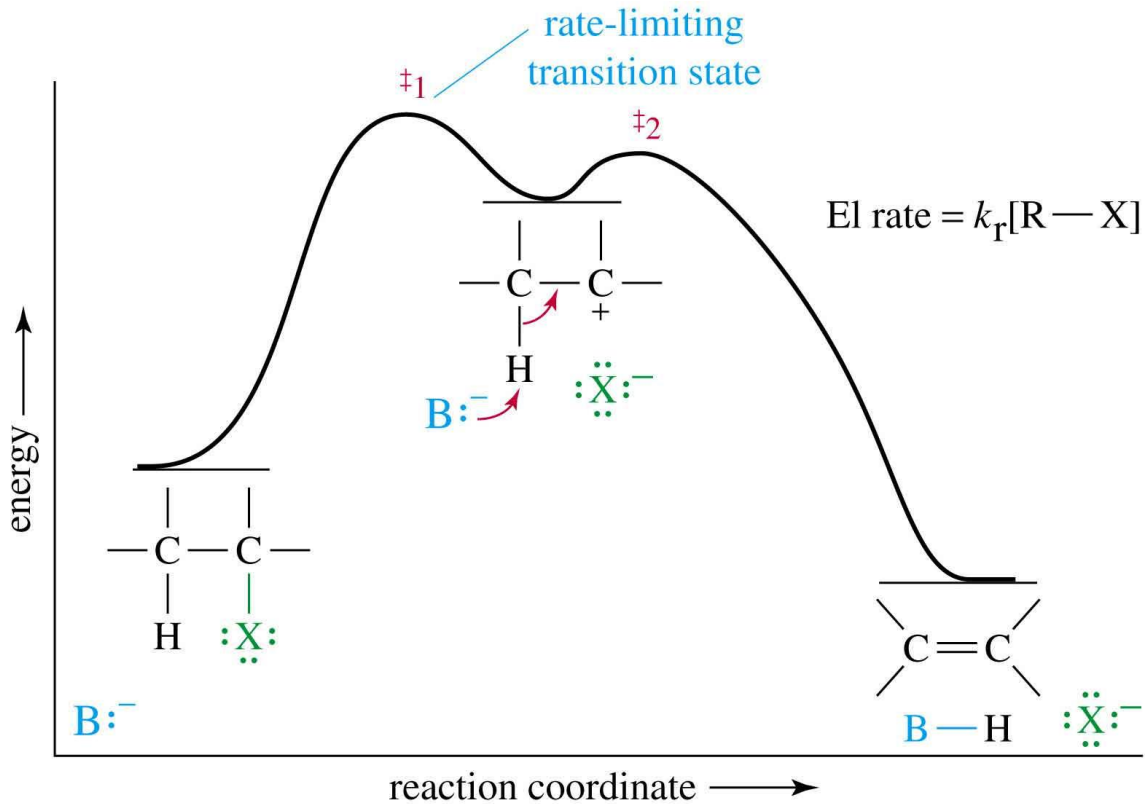
### 1) 单分子消除反应E1

### Unimolecular Elimination



与 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应相似，反应速度只跟卤代烃的浓度有关，与进攻试剂无关，反应分两步进行。

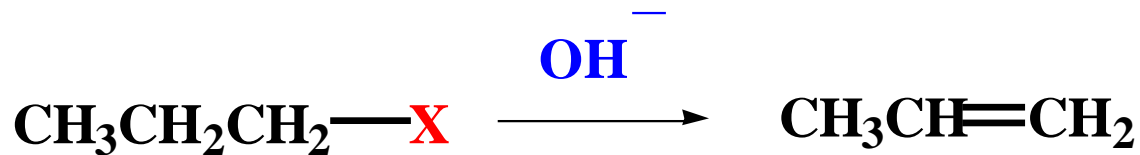




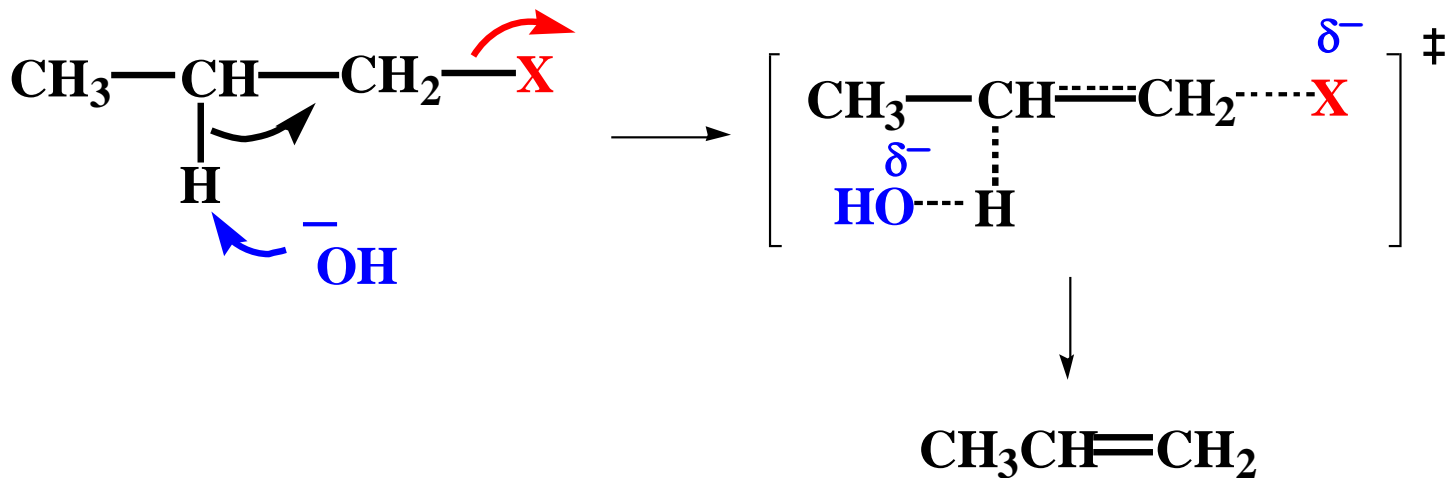
**E1与S<sub>N</sub>1同时发生，相互竞争，  
同一中间体，两种途径**

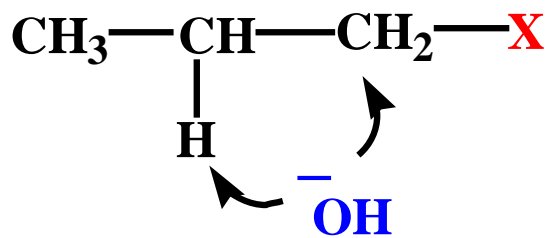
## 2) 双分子消除反应E2

## Bimolecular Elimination



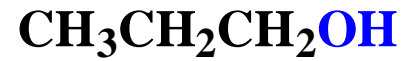
与S<sub>N</sub>2反应相似，反应速度正比于卤代烃及进攻试剂的浓度，反应一步完成，是**协同反应**过程。





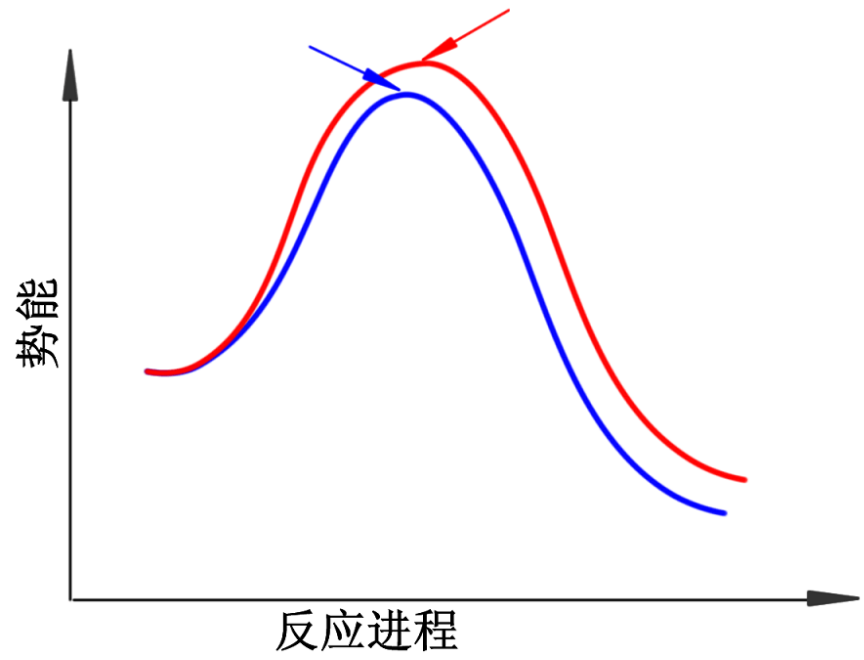
$S_N2$

$\alpha\text{-C}$



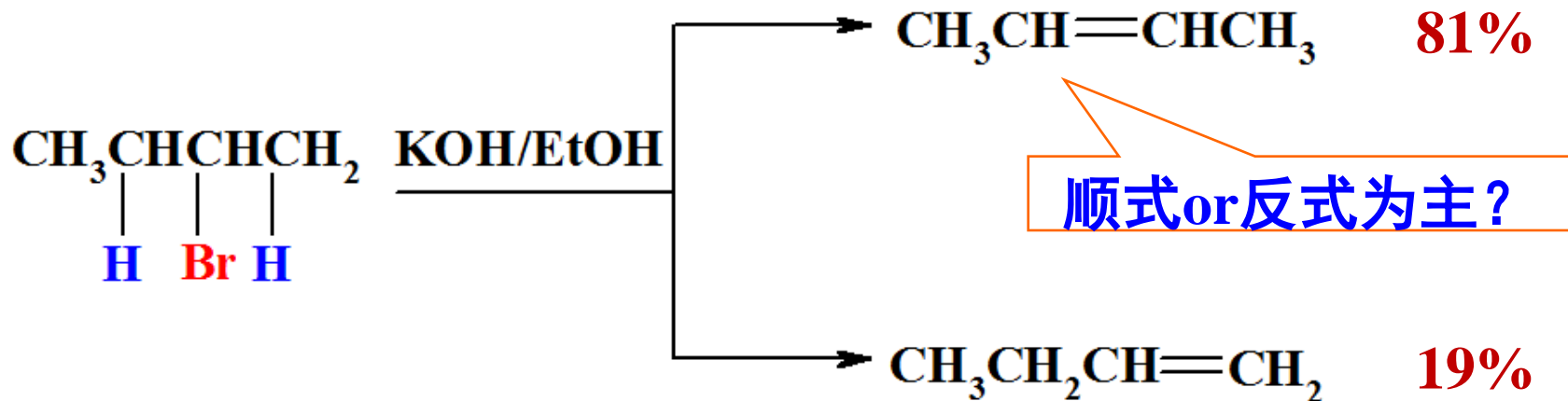
$E2$

$\beta\text{-H}$



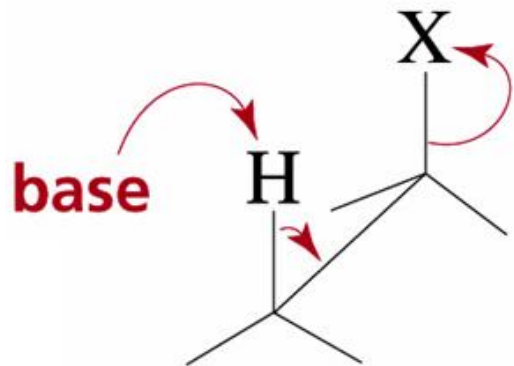
**$E2$ 与 $S_N2$ 同时发生，  
相互竞争。  
 $两种不同反应。$**

### 3) E2消除的立体化学



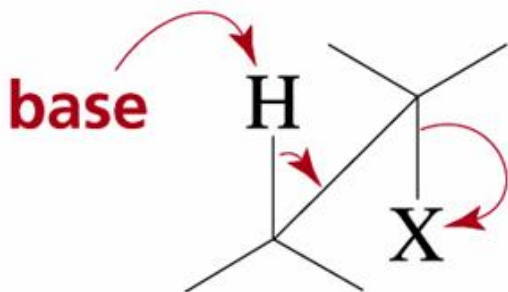
实验证明：60%反  
20%顺

E2过渡态具有部分双键性质，要求



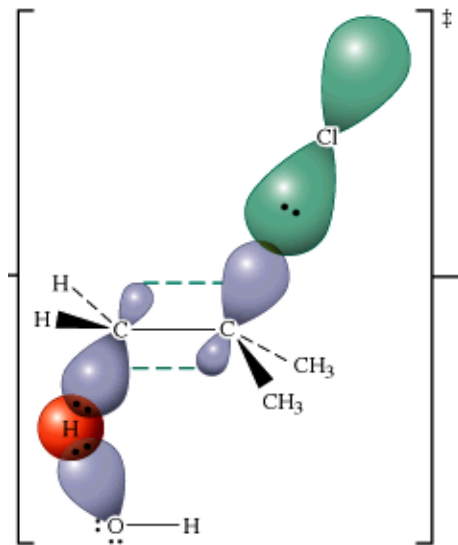
syn elimination

顺式共平面

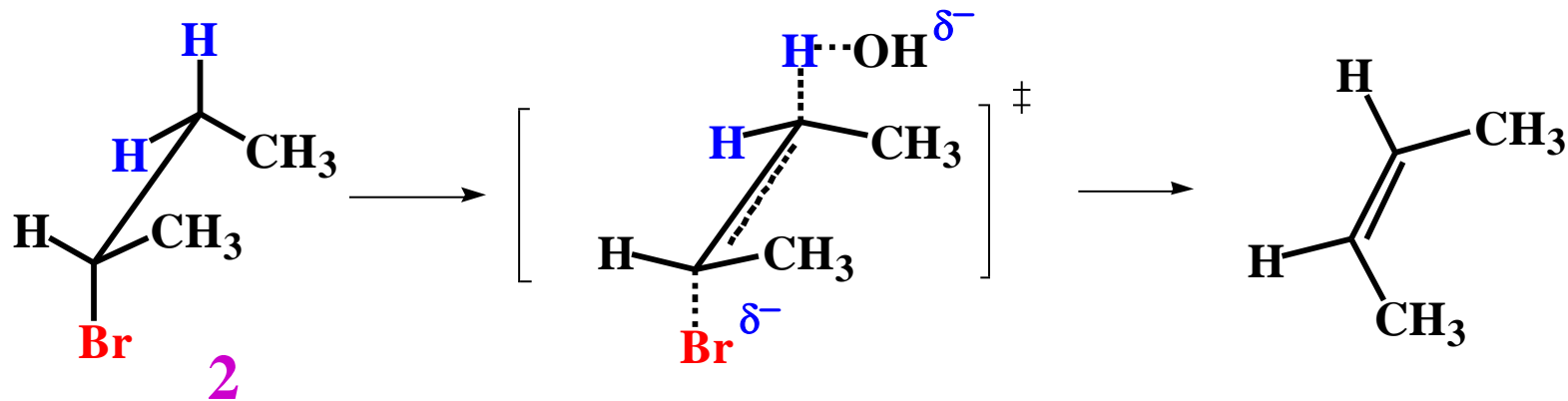
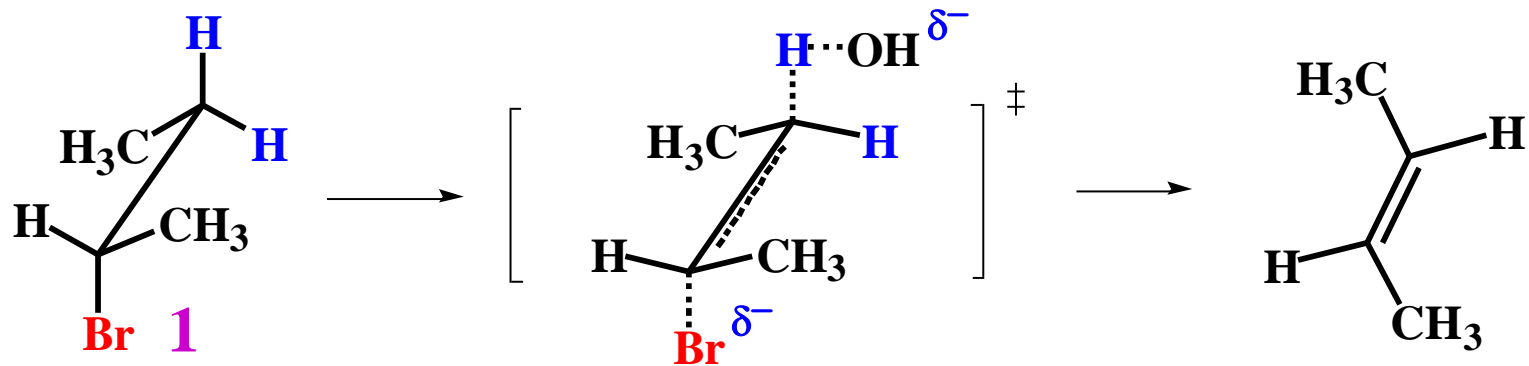


anti elimination

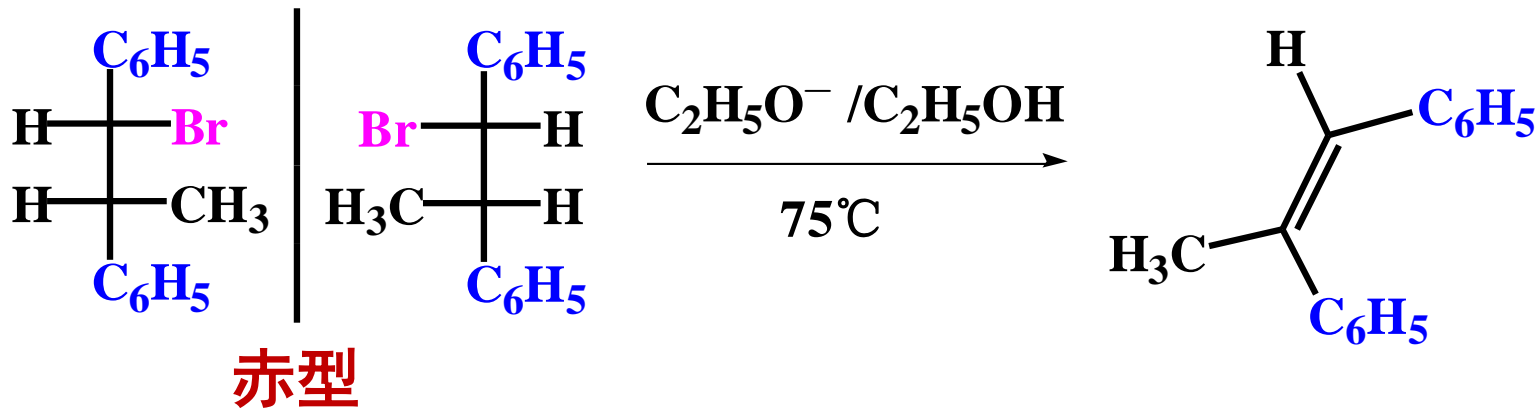
反式共平面



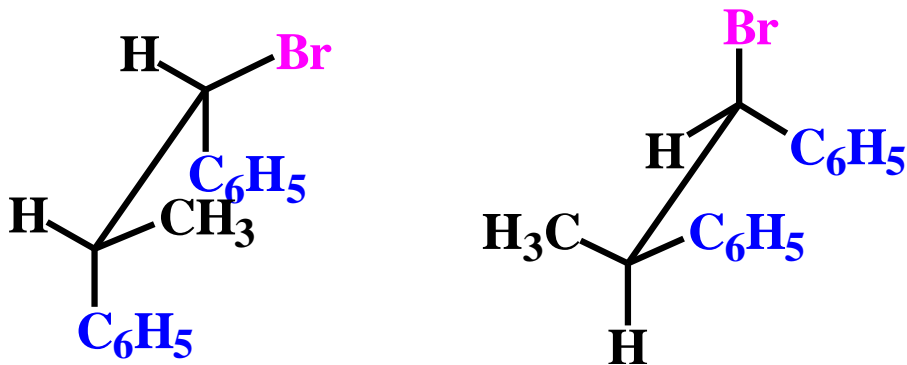
立体选择性: X与 $\beta$ -H处于反式共平面

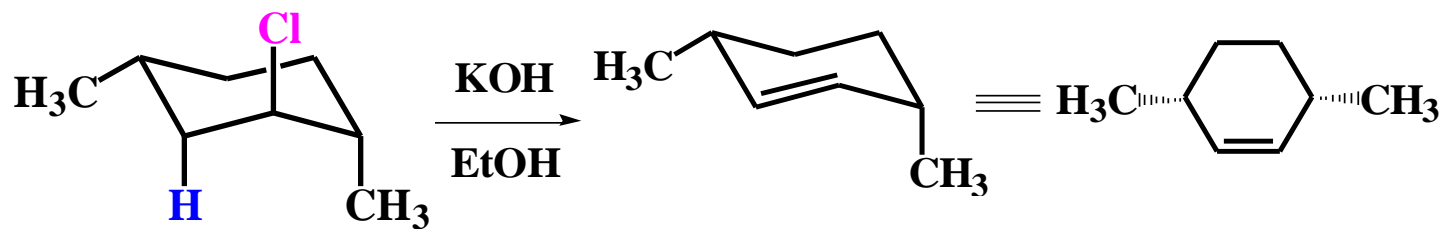
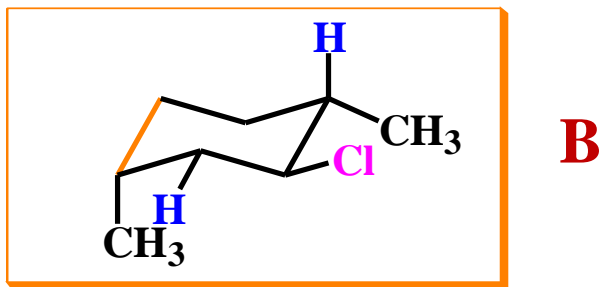
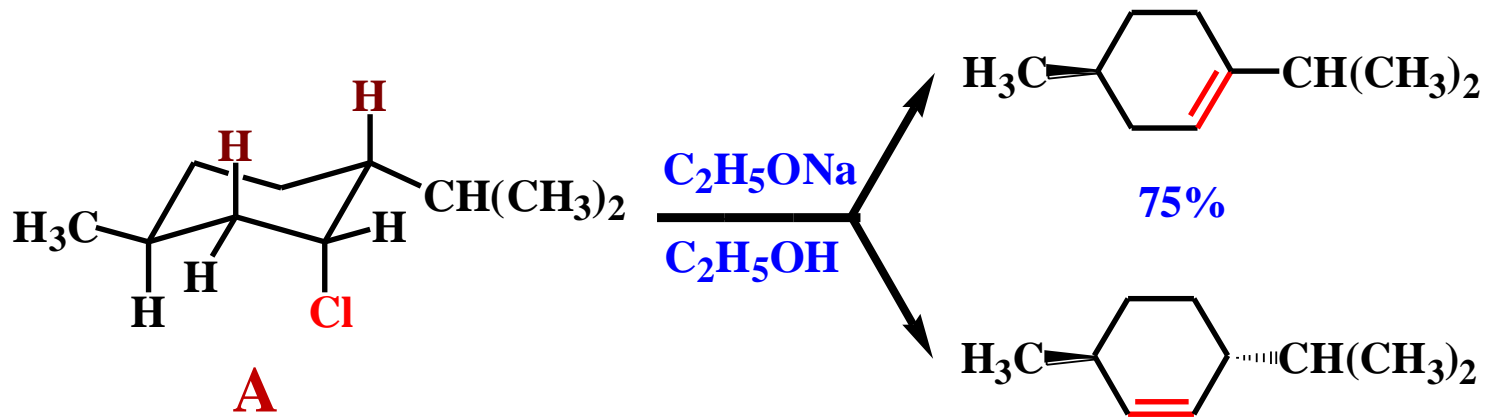


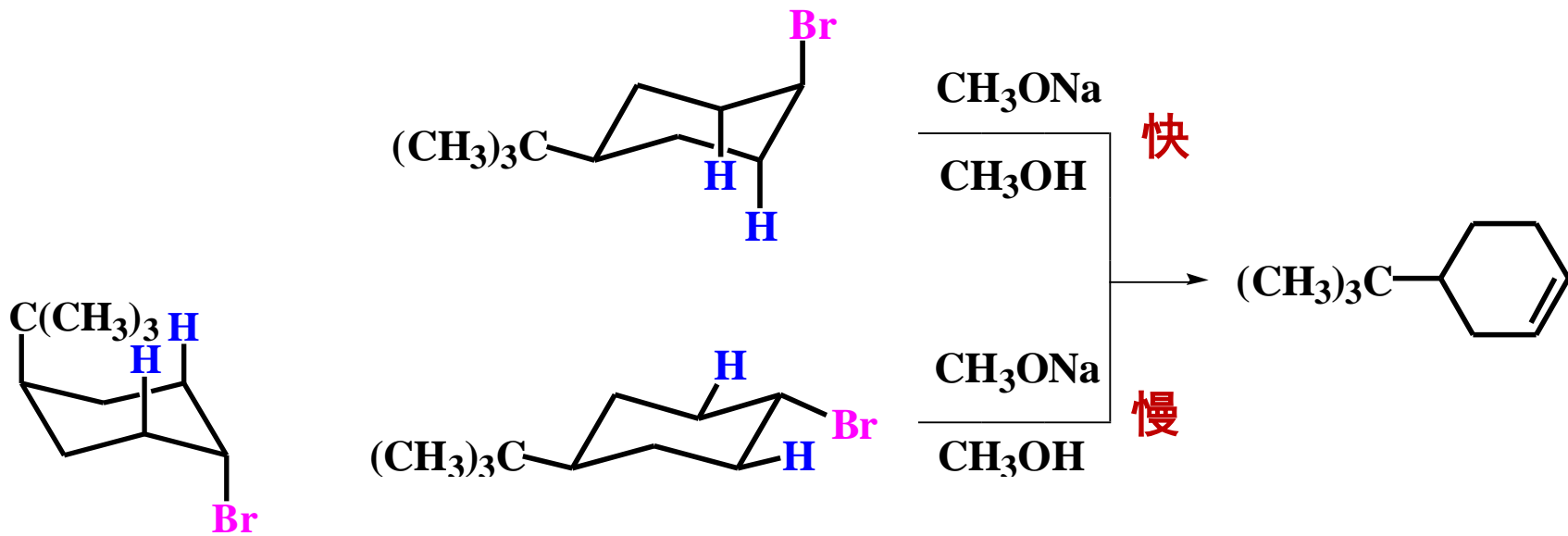
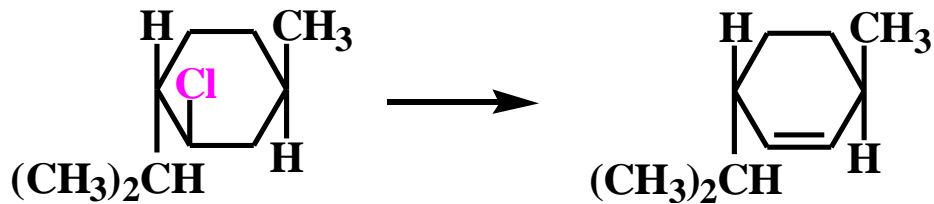
有2个 $\beta$ -H可消除，形成反式产物时过渡态稳定



只有1个 $\beta$ -H可消除，赤型以顺式产物为主，苏型以反式产物为主





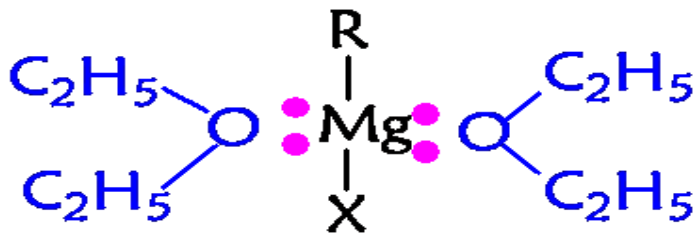


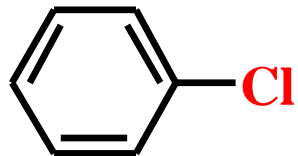
### (三) 与金属反应——有机金属化合物的形成

#### 1. 与金属镁反应——Grignard试剂的生成



烷基卤化镁  
格氏试剂  
(Grignard reagent)

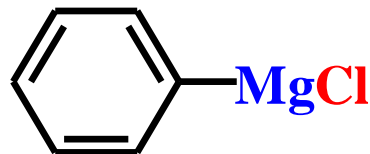




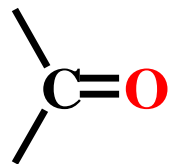
+



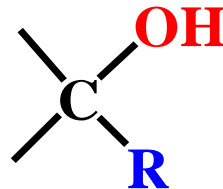
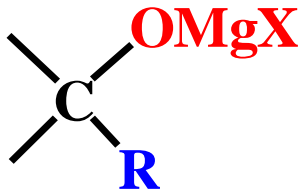
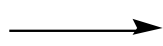
THF



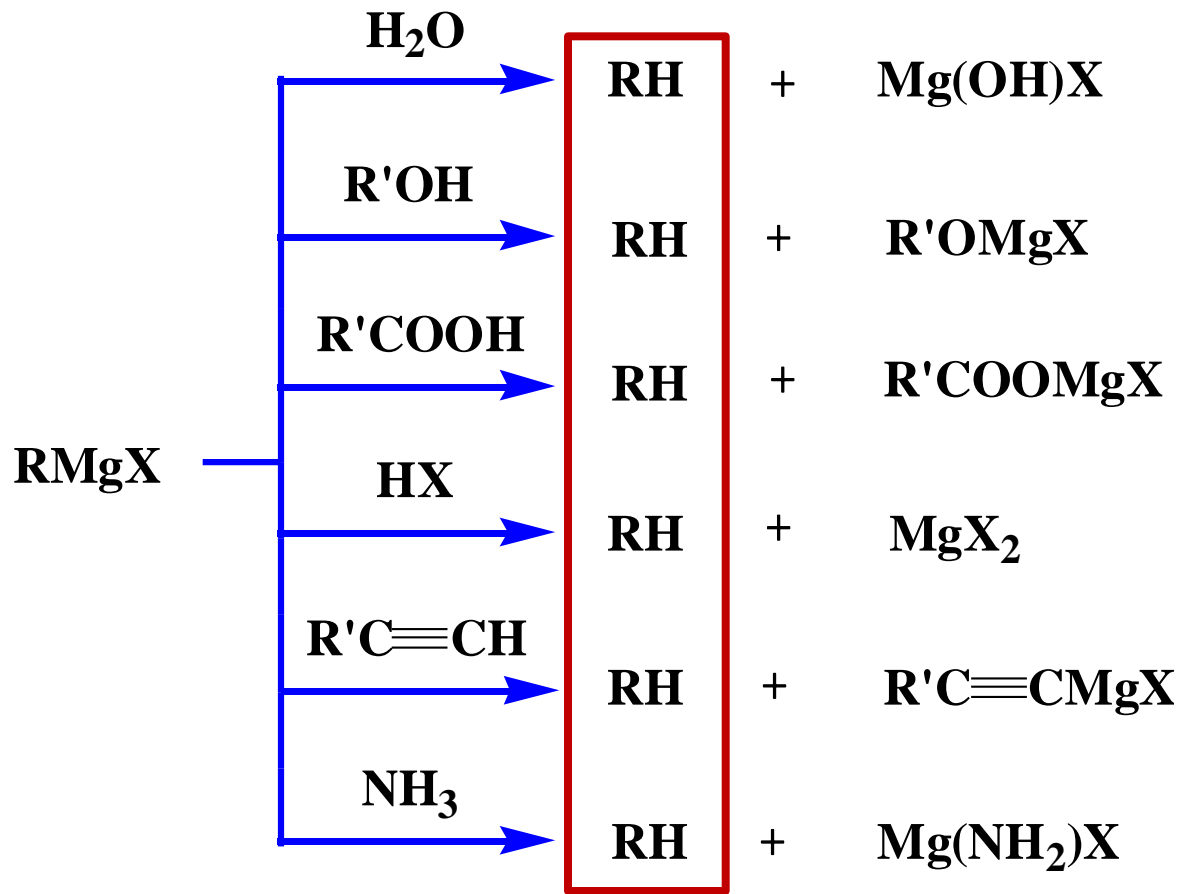
THF  
四氢呋喃



+

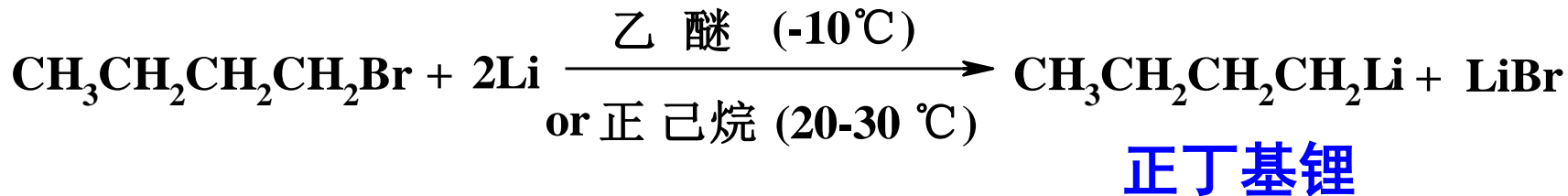


# Grignard试剂与活泼氢的反应

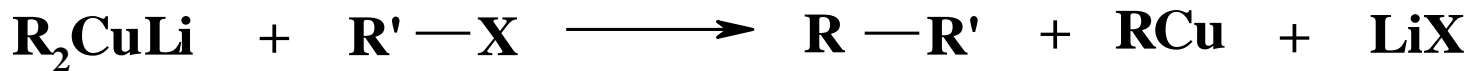
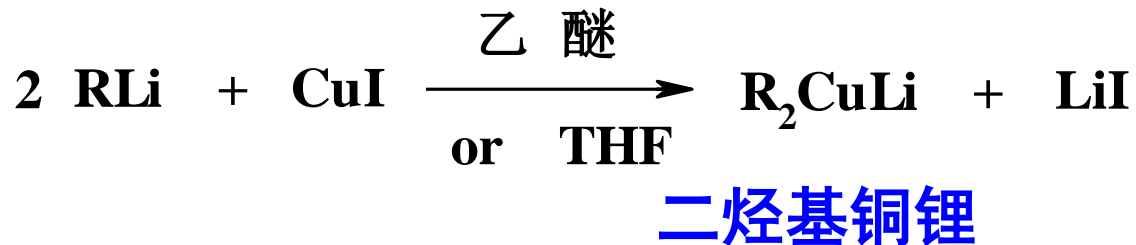


## 2. 与金属锂反应

### (1) 生成金属锂



### (2) 生成二烷基铜锂



## (四) 还原反应



**LiAlH<sub>4</sub>**：四氢锂铝或氢化锂铝，为金属氢化物还原剂，常见的还有**NaBH<sub>4</sub>**（四氢硼钠、硼氢化钠、钠硼氢）及**KBH<sub>4</sub>**（四氢硼钾、硼氢化钾、钾硼氢）。

其他还原剂如Zn/HCl、Na/NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>/Pd或Pt或Ni（催化氢化）等均能还原卤烃。

## 四、消除反应与取代反应的竞争

1. 3° 卤烃易消除，1° 卤烃控制好条件可主要发生取代反应，2° 卤烃兼而有之；

	取代产物	消除产物
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	91%	9%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{Br} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	40%	60%

$\beta$ 位烃基多，消除反应比例增加

## 2. 进攻试剂

1) 碱性强、浓度大, 有利于 $S_N2$ 与 $E2$ , 特别是 $E2$

1° 卤烃,  
利于 $S_N2$

3° 卤烃及 $\beta$ 位烷基  
增多时, 利于 $E2$

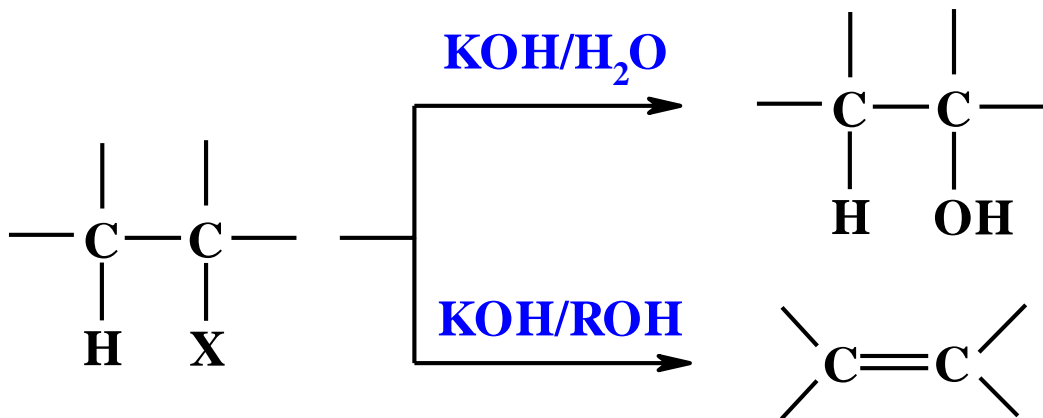
碱性弱, 有利于 $S_N1$ 与 $E1$

1° 卤烃,  
利于 $S_N1$

2° 3° 卤烃及 $\beta$ 位烷基  
增多时, 利于 $E1$

2) 进攻试剂体积增大，消除反应比例增大，尤其E2

3. 溶剂极性小有利于消除，极性大有利于取代；

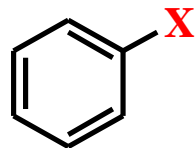


取水消醇

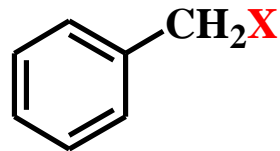
4. 温度升高有利于提高消除产物比例。

## 五、卤代烃中卤原子的活泼性

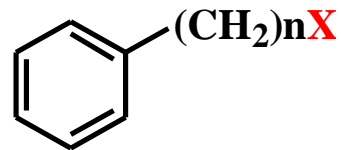
乙烯型（卤代苯型）



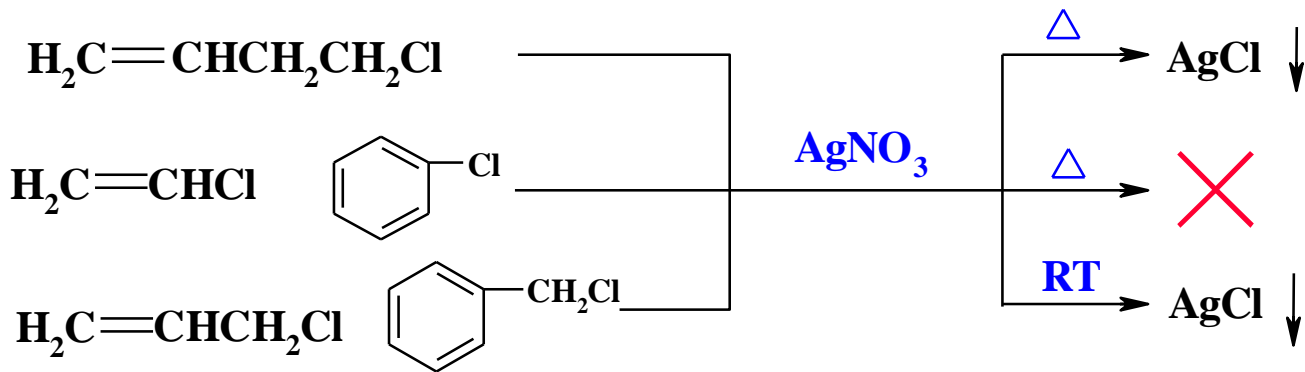
烯丙型（苄基型）



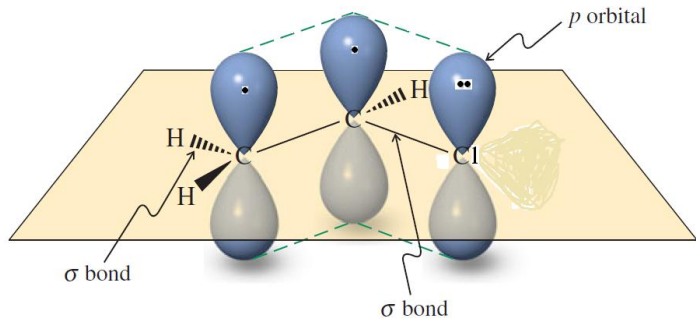
孤立型（隔离型）



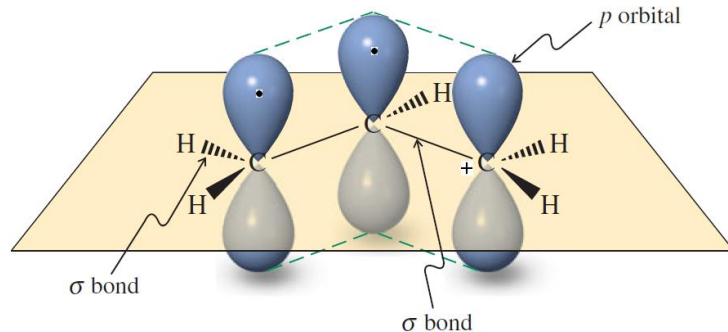
$n > 1$



活性：烯丙型卤烃 > 卤代烷型 > 乙烯型卤烃



氯乙烯分子中的p- $\pi$ 共轭



烯丙基碳正离子中的电子离域

## 六、卤烃的制备

1. 烃卤代（包括烷烃、烯烃、芳烃）
2. 烯烃或炔烃的加成
3. 醇卤代

