

第六章 卤代烃 (4 学时)	有机化学 A	姜 兵	动物医学、生物制药、食品科学与工程		
授课章节	第六章 卤代烃				
授课学时	4	讲授方法	重难点讲授、归纳启发式	教学条件	多媒体教室、球棍模型
<p>教学目标：</p> <ol style="list-style-type: none"> 了解：卤代烃的物理性质及几种重要的卤代烃； 理解：卤代烃的亲核取代反应和消除反应的反应机理及两种反应之间的竞争； 掌握： <ol style="list-style-type: none"> (1) 各种卤代烃的结构特点及命名； (2) 卤代烃的重要化学反应及反应的外因与内因对反应的影响； (3) 卤代烃化学结构和化学活性的关系。 					
<p>教学重点与难点：</p> <ol style="list-style-type: none"> 重点：卤代烃的化学性质；卤代烃化学结构和化学活性的关系； 难点：亲核取代反应和消除反应的反应机理及两种反应之间的竞争。 					
<p>教学要点：</p> <p>第一节 卤代烃的分类和命名</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 卤代烃的分类 ● 卤代烃的命名 <p>第二节 卤代烃的物理性质</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 物态 ● 熔沸点及水溶性 <p>第三节 卤代烃的化学性质</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 亲核取代反应 ● 消除反应 ● 与金属反应 <p>第四节 卤代烃的两种反应机理</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 亲核取代反应机理 ● 消除反应机理 ● 取代反应与消除反应的竞争 <p>第五节 卤代烃化学结构与化学活性的关系</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 乙烯型卤代烃和卤苯 ● 烯丙基型和苄基型卤代烃 ● 卤原子直接连接在饱和碳原子上的卤代烃 					
<p>作业：第六章课后习题习题1 (1)、(3)、(5)、(7)；习题2 (1)、(3)、(5)；习题3 (1)；习题4 (2)。习题8；习题10；习题11。</p>					
<p>教学小结：</p> <p>本章主要学习了卤代烃的分类与命名；亲核取代、消除以及与金属的反应等化学性质；亲核取代及消除反应机理；结构与化学活性的相互关系。</p>					

第六章 卤代烃

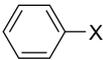
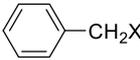
第一节 卤代烃的分类和命名

一、卤代烃的分类

1、按卤代烃分子中所含卤素原子的不同分为：

氟代烃 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ 氯代烃 CH_2Cl_2 溴代烃 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 碘代烃 CH_3I

2、按照卤代烃分子中烃基结构的不同分为：

饱和卤代烃	$\text{R-CH}_2\text{-X}$	乙烯式
不饱和卤代烃	R-CH=CH-X	
	$\text{R-CH=CH-CH}_2\text{-X}$	烯丙式
	$\text{R-CH=CH(CH}_2)_n\text{-X}$	$n \geq 2$ 孤立式
卤代芳烃		卤苯
		苄基式

3、按照与卤素原子相连的碳原子类型不同分为：

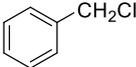
$\text{R-CH}_2\text{-X}$	$\text{R}_2\text{CH-X}$	$\text{R}_3\text{C-X}$
(1°)	(2°)	(3°)
伯卤代烃	仲卤代烃	叔卤代烃
一级卤代烃	二级卤代烃	三级卤代烃

4、根据分子中所含卤素原子数目分为：

一元卤代烃、二元卤代烃和多元卤代烃。

二、卤代烃命名

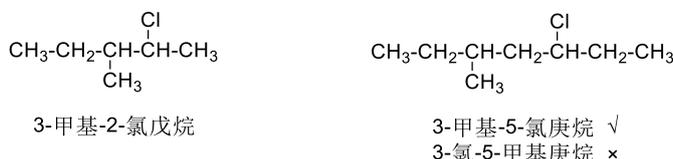
1、简单的卤代烃用普通命名或俗名，(称为卤代某烃或某基卤)

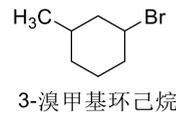
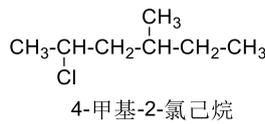
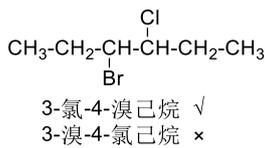
CHCl_3	三氯甲烷(氯仿)	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{Br}$	烯丙基溴
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	正丙基氯		氯化苄(苄基氯)
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$	异丙基氯		
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	叔丁基溴	CHI_3	碘仿
$\text{CH}_3\text{CH=CH-Br}$	丙烯基溴		

2、结构复杂的卤代烃，则采用系统命名法命名(把卤素作为取代基)

基本要点：选择含有卤素原子的最长碳链为主链，根据主链的碳原子数称为“某烷”，从靠近取代基的一端将主链碳原子依次编号。将侧链和卤原子作为取代基。书写名称时，取代基的先后顺序按次序规则排列，较优的原子和基团依次放在后面。

例如：

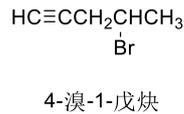
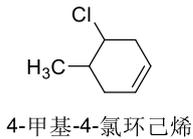
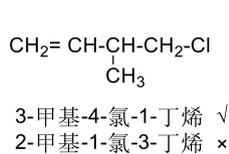




3、不饱和卤代烃的命名

将含有卤素和不饱和键的最长碳链作为主链，并使双键和叁键的位次最小；卤代芳烃则以芳香烃为母体，卤原子为取代基来命名；多卤代烃则按 F、Cl、Br、I 的顺序命名。

例如：



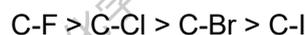
第二节 卤代烃的性质

一、卤代烃的物理性质 (略)

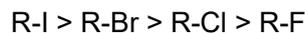
二、卤代烃的化学性质

卤代烃的主要化学性质是由官能团卤素原子决定的。由于卤素的电负性较大，C-X 键是极性共价键，因此，卤代烃的化学性质主要表现在 C-X 键的断裂反应。

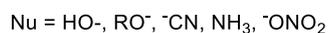
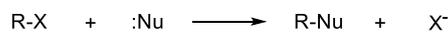
C-X 键断裂的难易程度取决于键的极性和可极化度。卤素的电负性愈大，则键的极性也愈大，所以 C-X 键的极性大小应是：



卤原子的诱导极化能力 (极化度) 随着原子序数的增大而急剧增大，而键的极化度往往决定着化学反应的活性。因此，C-I 键在亲核试剂进攻下最容易断裂。卤代烃的反应活性顺序为：

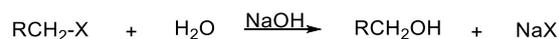


1、取代反应



:Nu—亲核试剂。由亲核试剂进攻引起的取代反应称为亲核取代反应 (用 S_N 表示)。

(1) 水解反应



(2) 与氰化钠反应

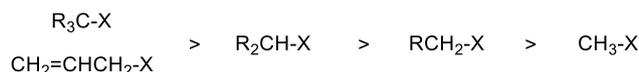


(3) 与氨反应



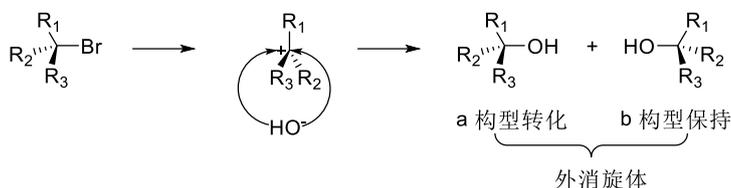
a. 反应后分子中增加了一个碳原子，是有机合成中增长碳链的方法之一。b. 氰基可进一步转化为羧基或者酰胺基等基团。

S_N1 反应的速度是:



(3) S_N1 反应的立体化学: 外消旋化 (构型翻转+构型保持)

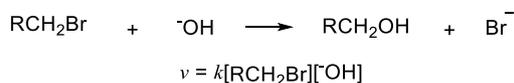
原因: S_N1 反应第一步生成的碳正离子为平面构型, 第二步亲核试剂向平面任何一面进攻的几率相等。



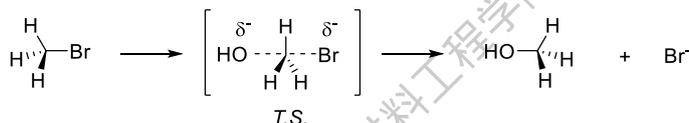
2、双分子亲核取代反应 (S_N2 反应)

(1) 反应机理:

实验证明: 伯卤代烷的水解反应为 S_N2 历程。



因为 RCH_2Br 的水解速率与 RCH_2Br 和 OH^- 的浓度有关, 所以叫做双分子亲核取代反应 (S_N2 反应)。反应一步完成 (新键的形成和旧键的断裂同步进行), 无中间体生成, 经过一个不稳定的“过渡态”。

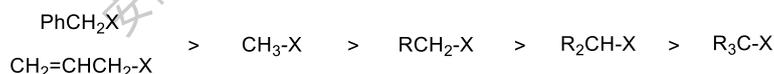


(2) S_N2 反应决定于过渡态形成的难易:

当反应中心碳原子 ($\alpha-C$) 上连接的烃基多时, 过渡态难于形成, S_N2 反应就难于进行。

原因: 中心碳原子上连接的烃基越多或基团越大时, 产生的空间阻碍越大, 阻碍了亲核试剂从离去基团背面进攻反应中心。

S_N2 反应的速度是:



总结: 普通卤代烃的 S_N 反应

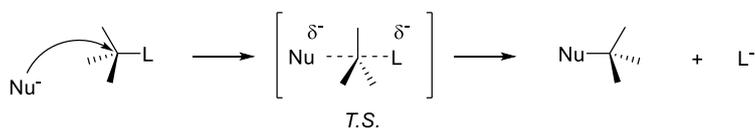
对 S_N1 反应是 $3^\circ RX > 2^\circ RX > 1^\circ RX > CH_3X$

对 S_N2 反应是 $CH_3X > 1^\circ RX > 2^\circ RX > 3^\circ RX$

叔卤代烷主要进行 S_N1 反应, 伯卤代烷主要进行 S_N2 反应, 仲卤代烷两种历程都可, 根据反应条件而定。烯丙基型卤代烃既易进行 S_N1 反应, 也易进行 S_N2 反应。

(3) S_N2 反应的立体化学

a. 异面进攻反应 (Nu^- 从离去基团 L 的背面进攻反应中心)



b. 构型翻转 (产物的构型与底物的构型相反—瓦尔登 Walden 转化)

二、消除反应机理

消除反应是从反应物的相邻碳原子上消除两个原子或基团, 形成一个 π 键的过程。消除反应也存在单分子消除反应和双分子消除反应两种不同的历程。

1、单分子消除反应 (E1)

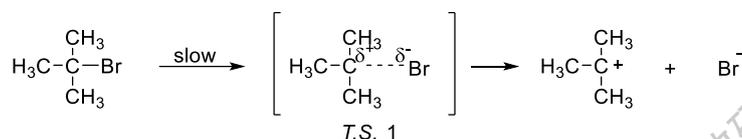
单分子消除反应也是分两步进行的:

- (1) 第一步是卤代烃分子在溶剂中先离解成碳正离子;
- (2) 第二步是在 β -碳原子上脱去一个质子, 同时在 α -与 β -碳原子之间形成一个双键。

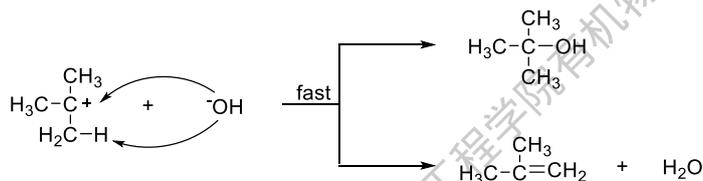
如叔丁基溴在碱性溶液中发生消除反应:

反应分两步完成:

第一步:



第二步:



E1 反应的特点:

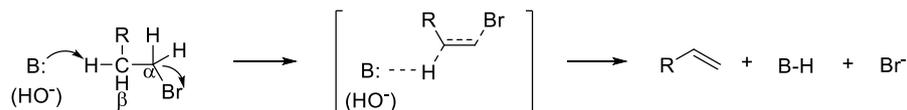
- ① 两步反应, 与 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应的不同在于第二步, 与 $\text{S}_{\text{N}}1$ 互为竞争反应;
- ② 反应要在浓的强碱条件下进行;
- ③ 有重排反应发生。

2、双分子消除反应 (E2)

(1) 反应机理

在溴乙烷的消除反应中, 碱进攻 β -氢原子, 形成一个五原子过渡态, C-H键与C-Br键的断裂、 π 键的形成协同进行, 反应一步完成。由于卤代烃和碱都参与整个反应, 动力学上为二级反应, 所以称为双分子消除反应, 用E2表示。

一步反应:

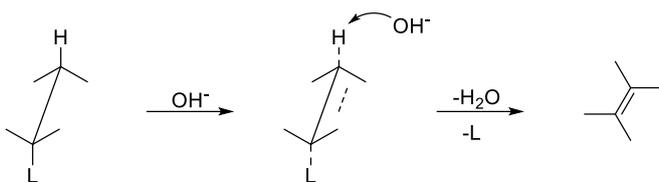


E2 反应的特点:

- ① 一步反应, 与 $\text{S}_{\text{N}}2$ 的不同在于E2中B:进攻 β -H, $\text{S}_{\text{N}}2$ 中B:进攻 α -C。 $\text{S}_{\text{N}}2$ 与E2是互相竞争的反应。
- ② 反应要在浓的强碱条件下进行。
- ③ 通过过渡态形成产物, 无重排产物。

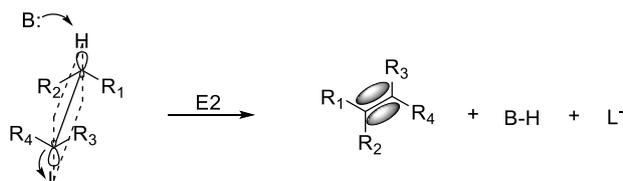
(2) E2 消除反应的立体化学

许多实验事实说明, 大多 E2 反应是反式消除的 (反式共平面消除)。

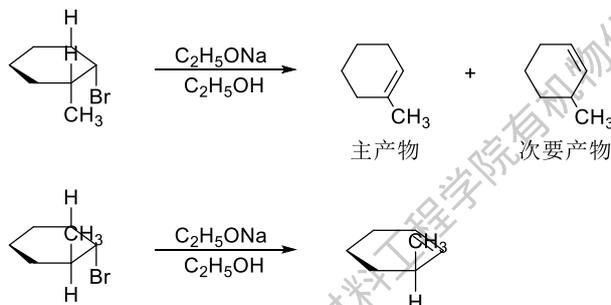


反式消除易进行的原因 (根据 E2 历程说明):

- ① 对交叉构象比较稳定, 范德华斥力小, 有利于 B: 进攻 β -H。
- ② 碱 (B:) 与离去基团的排斥力小, 有利于 B: 进攻 β -H。
- ③ 有利于形成 π 键时轨道有最大的电子云重叠。



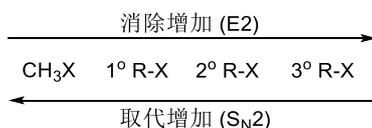
例: 消除的基团必须处于同一平面的反式位置, 消除方向也遵守查依采夫规则。



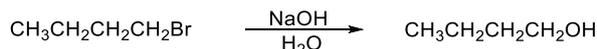
三、取代反应与消除反应的竞争

1、卤代烃的结构

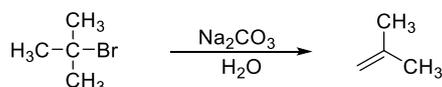
卤代烃 α -碳原子上支链增加, 空间位阻增大, 不利于亲核试剂进攻, 不利于 S_N2 反应; 而进攻 β -氢原子的机会增多, 有利于 E2 反应。



(1) 伯卤代烃容易进行取代反应, 只有在强碱性条件下才进行消除反应。无论消除反应还是取代反应, 伯卤代烃均按双分子反应机理进行。



(2) 叔卤代烃比较容易进行消除反应, 即使在弱碱条件下仍以消除产物为主。



(3) 仲卤代烃介于伯卤代烃和叔卤代烃之间。

2、试剂的性质

进攻试剂的碱性越强, 越有利于消除反应; 亲核性越强, 则有利于 S_N2 反应。

卤代烃既可以发生取代反应, 又可以进行消除反应, 而且都是在碱性条件下进行。因此, 取代反应和消除反应往往同时发生和相互竞争。消除产物和取代产物的比例常受反应物的结构、试剂、溶剂和反应温度等的影响。

安徽科技学院化学与材料工程学院有机物化教研室姜兵