



药品



第五章 卤代烃

作者姓名：胡兴兰

作者单位：天津职业大学



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE



目录



第一节 卤代烃的分类和命名



第二节 卤代烃的性质



学习目标

- ☑ **掌握** 卤代烃的通式、结构与异构、命名、主要物理性质与化学性质。
- ☑ **熟悉** 卤代烃的鉴别方法、结构推断、扎依采夫消除规则。
- ☑ **了解** 格式试剂、重要的卤代烃的用途。



第一节

卤代烃的分类和命名





一、卤代烃的分类

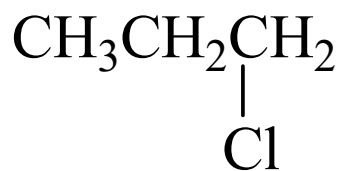
卤代烃简称为卤烃，其结构通式用 $(Ar) R-X$ 表示，其中 $-X$ 代表卤原子，是卤代烃的官能团。自然界中存在的卤代烃并不多，主要分布在海洋生物中，烃发生卤代或与卤素、卤化氢加成均可以得到卤代烃。

卤代烃的分类方法很多，主要有以下4种：

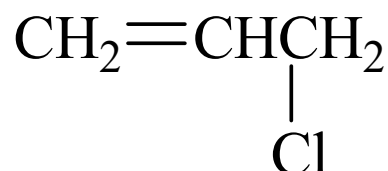
1. 根据卤原子所连接的烃基的种类不同

可将卤代烃分为脂肪族卤代烃和芳香族卤代烃；

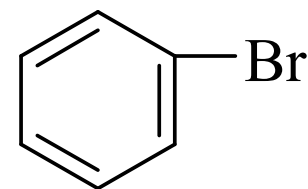
又可以根据卤代烃中是否含有不饱和键，分为饱和卤代烃与不饱和卤代烃。



脂肪族饱和卤代烃



脂肪族不饱和卤代烃



芳香族卤代烃





一、卤代烃的分类

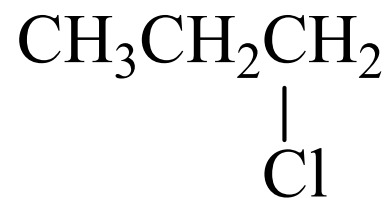
2. 根据卤原子所连接的饱和碳原子的种类不同

将卤代烃分为：

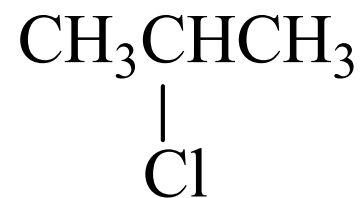
伯卤代烃 (1° 卤代烃)

仲卤代烃 (2° 卤代烃)

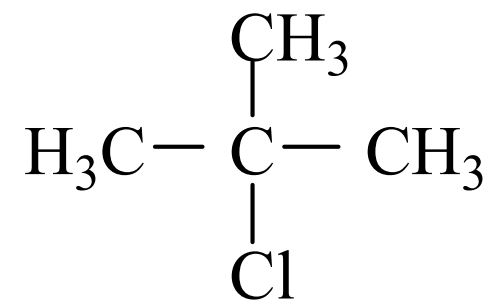
叔卤代烃 (3° 卤代烃)



伯卤代烃



仲卤代烃



叔卤代烃





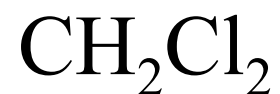
一、卤代烃的分类

3.根据卤代烃中所含的卤原子的数目不同

分为一卤代烃、二卤代烃和多卤代烃。



一卤代烃



二卤代烃



多卤代烃

4.根据卤代烃分子中卤原子的种类不同

分为氟代烃、氯代烃、溴代烃和碘代烃。

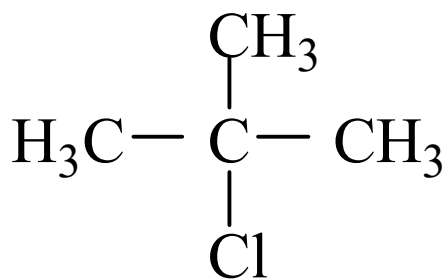




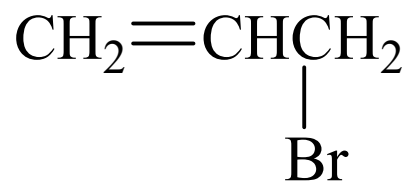
二、卤代烃的命名

1. 普通命名法

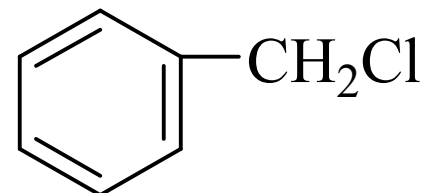
简单的一元卤代烃可以用普通命名法命名，称为“某烷基卤”。



叔丁基氯



烯丙基溴

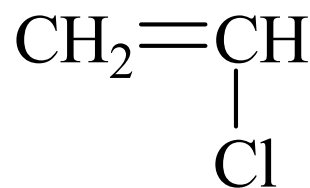


苄基氯（氯化苄）

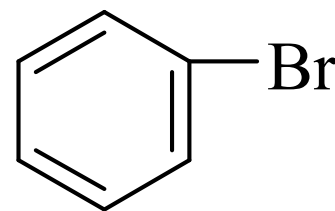
也可以在烃名称前面直接加“卤代”二字，称为“卤代某烃”，“代”字常省略。



氯乙烷



氯乙烯



溴苯



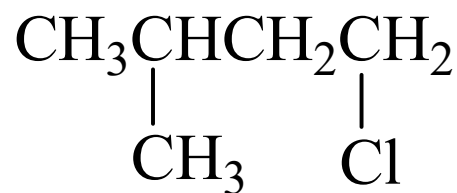


二、卤代烃的命名

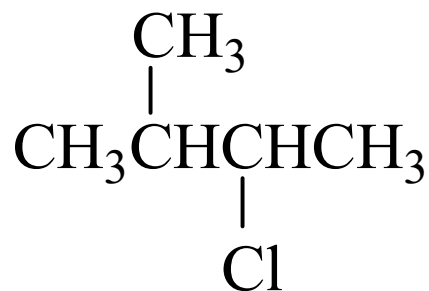
2. 系统命名法

(1) 卤代烷

首先选择连有卤原子的最长碳链为主链，将卤原子作为取代基，按烷烃的命名原则进行命名。当卤原子与支链（烷基）的位次相同时，应给予烷基以较小的编号；不同卤原子的位次相同时，给予原子序数较小的卤原子以较小的编号。



3-甲基-1-氯丁烷



2-甲基-3-氯丁烷



2-氯-3-溴丁烷





二、卤代烃的命名

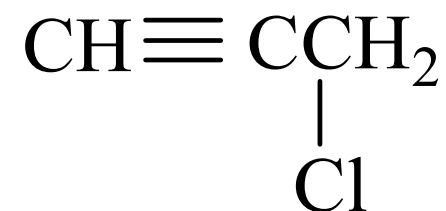
2. 系统命名法

(2) 卤代烯烃和卤代炔烃

选择含有不饱和键且连有卤原子的最长碳链作为主链，编号使不饱和键的位次尽可能小。



4-溴-1-丁烯



3-氯-1-丙炔



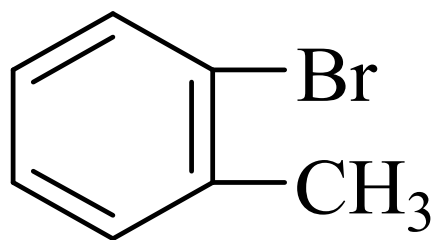


二、卤代烃的命名

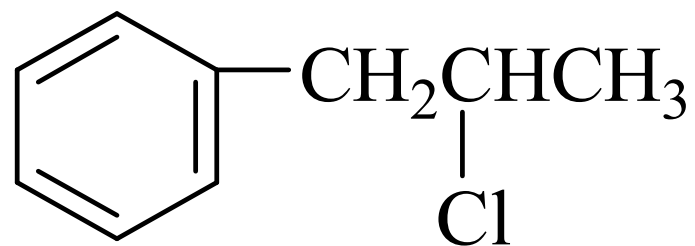
2. 系统命名法

(3) 芳香族卤代烃

既可以将芳烃作为母体，也可以将脂肪烃作为母体。以芳烃作为母体时，芳环的编号一般用阿拉伯数字，或用希腊字母从芳环侧链开始编号。



2-溴甲苯



β -氯丙苯 或 1-苯基-2-氯丙烷





第二节

卤代烃的性质





物理性质：室温下，除氯甲烷、溴甲烷和氯乙烷为气体外，其他低级卤代烷为液体，含15个碳原子以上的高级卤代烷为固体。卤代烃均有毒，许多卤代烃具有强烈的气味。卤代烃均难溶于水，易溶于醇、醚等有机溶剂。有些一氯代烃的密度比水小，而溴代烃、碘代烃的密度则比水大；卤代烃的密度随其分子中卤原子数目的增多而增大。

化学性质：由于卤原子的电负性比碳原子大，所以C—X键为极性共价键，容易断裂，使卤代烃的化学性质比较活泼，易发生取代反应、消除反应及与金属反应等。

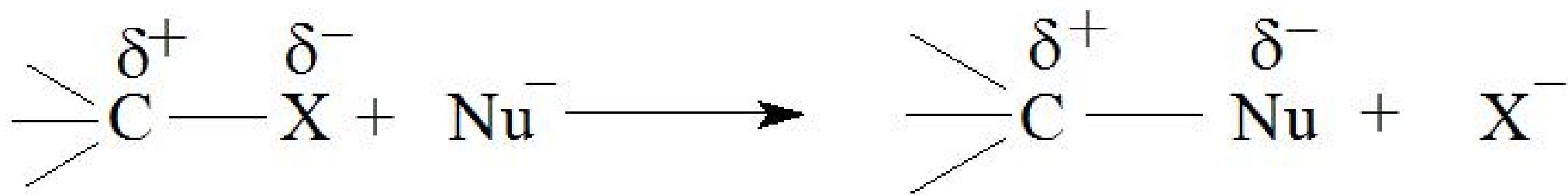
在外界电场的影响下，C—X键被极化，极化性强弱的顺序为 $\text{C—I} > \text{C—Br} > \text{C—Cl}$ 。极化性强的分子在外界条件影响下，更容易发生化学反应。因此，当烃基相同时，卤代烃发生化学反应的活泼性顺序为 $\text{R—I} > \text{R—Br} > \text{R—Cl}$ 。





一、卤代烃的取代反应

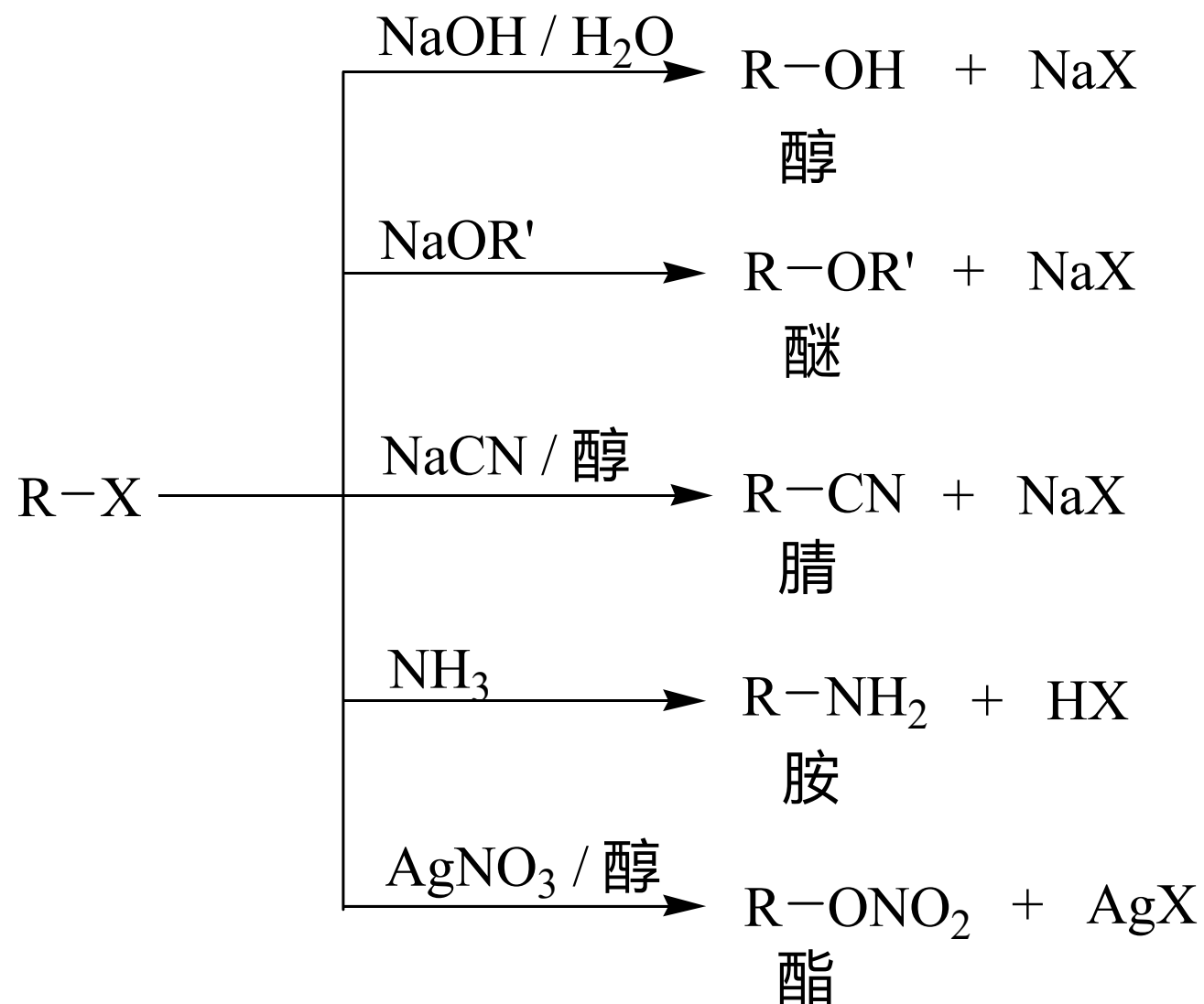
C—X键的共用电子对偏向于卤原子，使卤原子带有部分负电荷、碳原子带有部分正电荷，因而 α -碳原子易受到带负电荷的试剂或含有未共用电子对的试剂的进攻，使C—X键发生异裂，卤原子以负离子的形式离去。 NH_3 、 OH^- 等具有较大的电子云密度，易进攻带部分正电荷的碳原子的试剂称为亲核试剂，通常用 Nu^- 或 $\text{Nu}:$ 表示。由亲核试剂进攻带部分正电荷的碳原子而引起的取代反应称为亲核取代反应，可以用通式表示为：





一、卤代烃的取代反应

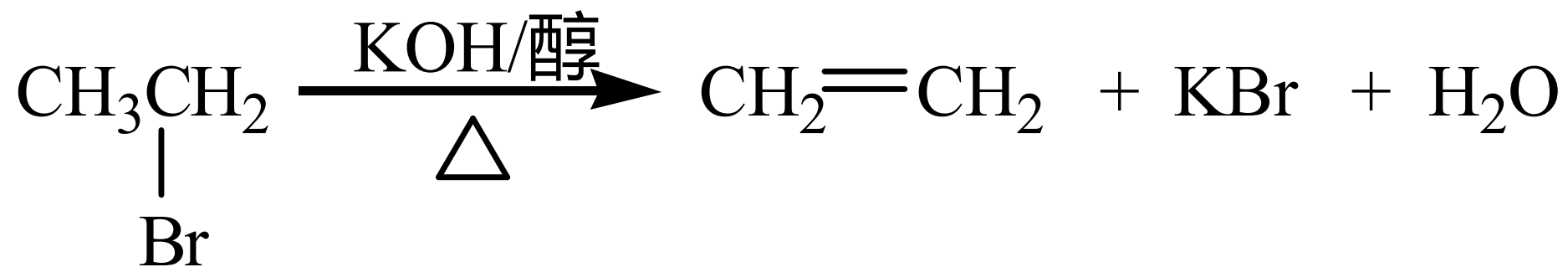
卤代烃分别与 OH^- 、 OR^- 、 CN^- 、 NH_3 、 ONO_2^- 等亲核试剂作用，生成醇、醚、腈、胺、硝酸酯等，对应的亲核取代反应通式如下：





二、卤代烃的消除反应

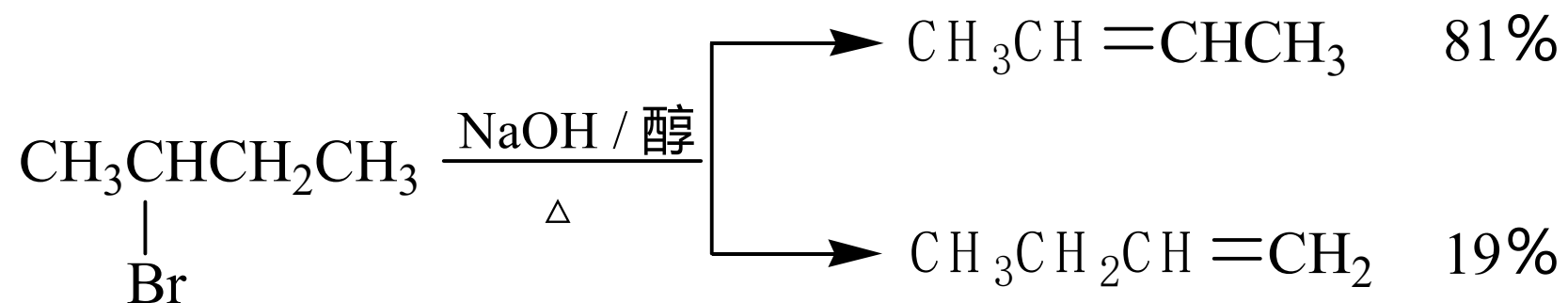
由于卤原子的电负性比较大，卤代烃中的C—X键的极性可以通过诱导效应影响β-碳原子，使β-碳原子上的氢原子表现出一定的活泼性。当卤代烃与强碱（NaOH、KOH等）的醇溶液共热时，分子内消去1分子卤化氢形成烯烃。这种从分子内消去一个简单分子，形成不饱和烃的反应称为消除反应。由于此类反应消除的是卤原子和β-氢原子，因此又称为β-消除反应。





二、卤代烃的消除反应

仲卤代烷和叔卤代烷消除卤化氢时，分子结构中存在不同的 β -H，反应可以有不同取向，得到不同的烯烃。例如2-溴丁烷消除溴化氢时生成1-丁烯和2-丁烯，而2-丁烯是主要产物。



大量实验结果表明，仲、叔卤代烃消除卤化氢时，主要脱去含氢较少的 β -碳上的氢原子，生成双键碳上有较多烷基的烯烃。这一经验规律称为扎依采夫（Saytzeff）规则。





三、格式试剂

在无水乙醚中，卤代烃与金属镁作用生成有机镁化合物，该化合物被称为格林雅（Grignard）试剂，简称格氏试剂，一般用通式 RMgX 表示。



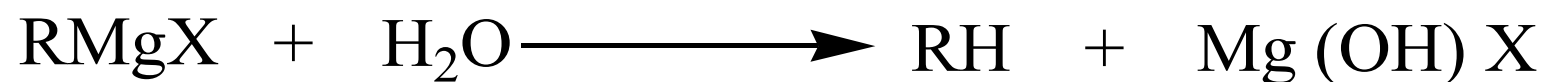
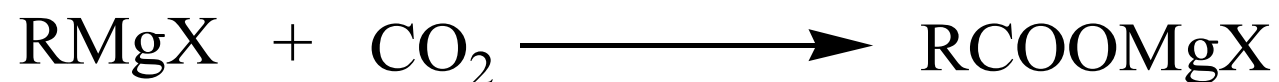
生成格氏试剂的反应速率与卤代烃的结构及种类有关。卤素相同，烃基不同的卤代烃，反应速率为伯卤代烷 > 仲卤代烷 > 叔卤代烷；烃基相同，卤原子不同的卤代烃，反应速率为碘代烷 > 溴代烷 > 氯代烷。





三、格式试剂

由于格氏试剂中的C—Mg键具有强极性，使碳原子带有部分负电荷，所以其性质非常活泼，是有机合成中重要的强亲核试剂。利用格氏试剂可以制备烷烃、醇、羧酸等许多有机物。格氏试剂很容易与氧气、二氧化碳及各种含有活泼氢原子的化合物（水、醇、酸、氨等）反应，制备和应用格氏试剂时必须使用绝对无水的乙醚作为溶剂，并且不存在其他任何含有活泼氢原子的物质，反应体系尽可能与空气隔绝，常用氮气作保护气体。





四、不同卤代烃的鉴别

卤代烃与 AgNO_3 醇溶液反应生成卤化银沉淀，且卤代烃的结构对反应速率有较大的影响。利用不同结构的卤代烃与 AgNO_3 醇溶液反应生成卤化银沉淀的速率不同，可以区分不同类型的卤代烃。下表列出了3种不同类型的卤代烃与 AgNO_3 醇溶液的反应情况。

3种不同类型的卤代烃与 AgNO_3 醇溶液的反应情况

卤代烃类型	代表物	反应条件和现象	卤原子的活性
卤代烯丙型	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	室温下立即产生沉淀	最活泼
卤代烷型	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	加热后缓慢产生沉淀	较活泼
卤代乙烯型	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	加热后也不产生沉淀	最不活泼

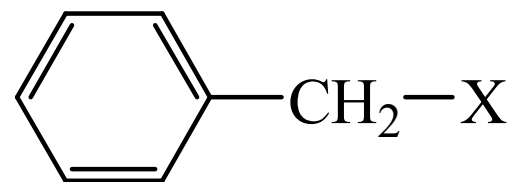
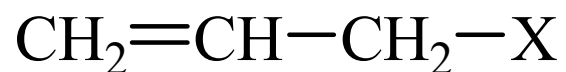




四、不同卤代烃的鉴别

1. 卤代烯丙型

此类卤代烃的结构特征是卤原子与碳碳双键相隔1个饱和碳原子，又称为烯丙型卤代烃。



这类卤代烃中的卤原子与碳碳双键之间不存在共轭效应，但卤原子离去后，形成的碳正离子中存在p- π 共轭效应，正电荷得到分散，使碳正离子趋向稳定而容易生成，有利于取代反应的进行。所以该类卤代烃中的卤原子比较活泼，其反应活性略强于叔卤代烷。

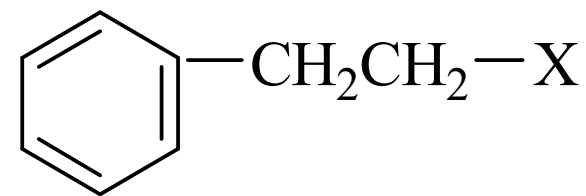
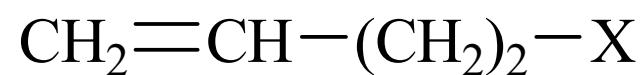
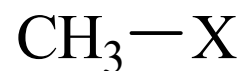




四、不同卤代烃的鉴别

2. 卤代烷型

此类卤代烃包括卤代烷及卤原子与不饱和键相隔2个或2个以上饱和碳原子的卤代烯烃、卤代芳烃，又称为烷型卤代烃。



这类卤代烃中的卤原子活泼性顺序为叔卤代烃 > 仲卤代烃 > 伯卤代烃。

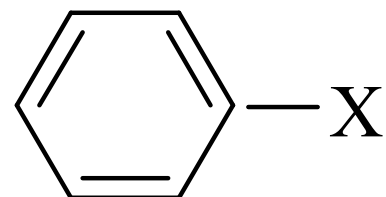
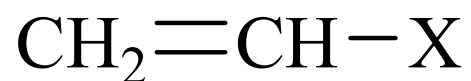




四、不同卤代烃的鉴别

3. 卤代乙烯型

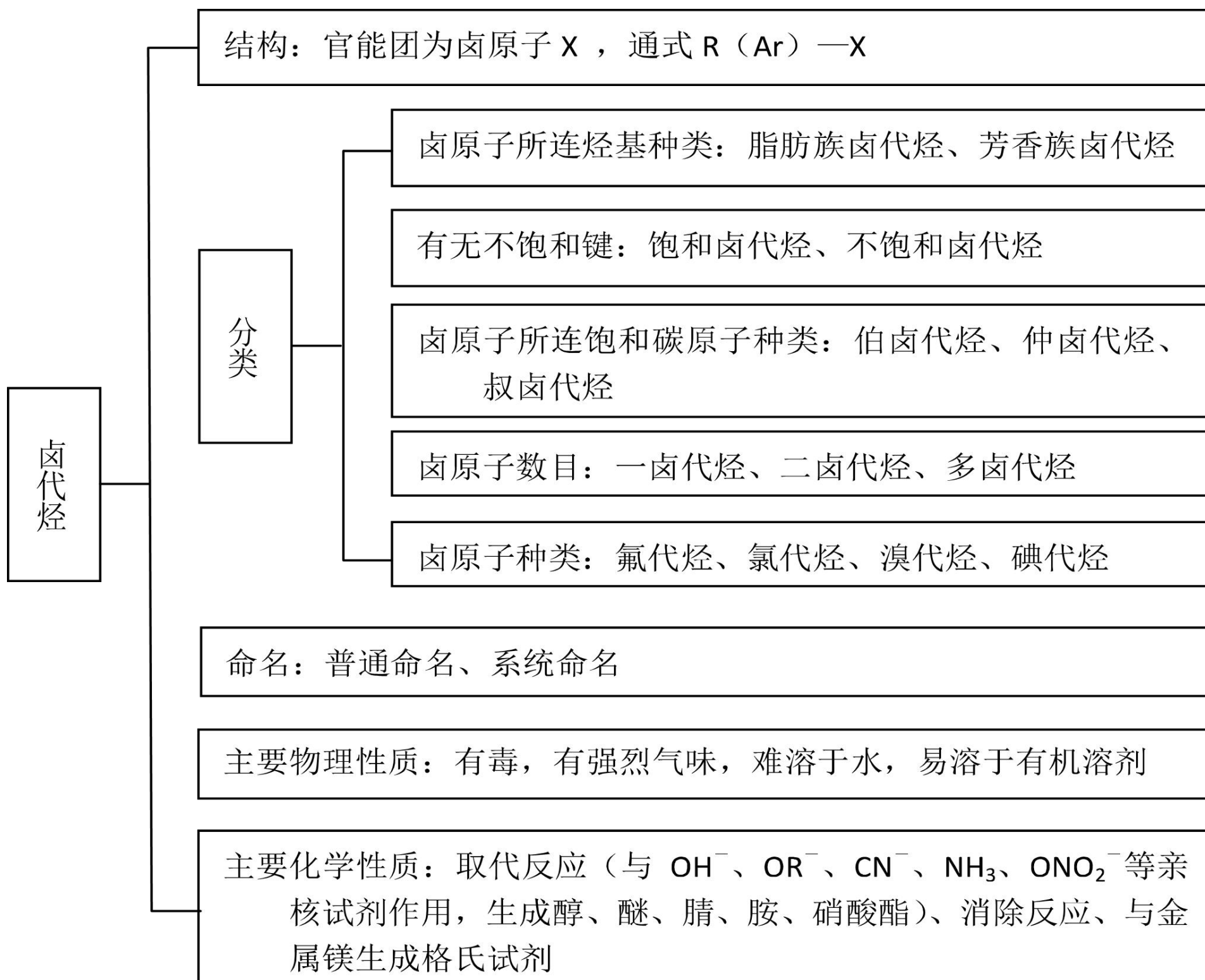
此类卤代烃的结构特征是卤原子与不饱和碳原子直接相连，又称为乙烯型卤烃。



这类卤代烃中的卤原子上的孤对电子占据的p轨道与不饱和键中的 π 键形成p- π 共轭，导致C—X键的稳定性增强，卤原子的活泼性很低，不易发生取代反应。



小结





药品

第五章 卤代烃

THANKS

谢谢观看



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE