

第九章 烃的衍生物

第一节 卤代烃

卤代烃可以看作是烃类分子中一个或多个氢原子被卤素原子 ($X = \text{Cl}$ 、 Br 、 I 、 F) 取代后所生成的化合物。其中, 卤原子就是卤代烃的官能团。因此, 卤代烃是烃的卤素衍生物。

卤代烃在生活和生产上应用广泛, 如二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳是常用的有机溶剂, 三氯乙烯是良好的干洗剂。许多卤代烃是合成农药、麻醉剂、防腐剂等的重要中间体和原料。

一、卤代烃的分类和命名

1. 卤代烃的分类

根据分子中烃基的不同, 卤代烃可分为脂肪族卤代烃、脂环族卤代烃和卤代芳烃; 根据分子中是否含有不饱和键可分为饱和卤代烃和不饱和卤代烃; 根据和卤原子直接相连的碳原子 (即 α -碳原子) 类型的不同又可分为伯 (一级, 1°) 卤代烃、仲 (二级, 2°) 卤代烃和叔 (三级, 3°) 卤代烃; 根据分子中所含卤原子的数目的不同, 分为一卤代烃和多卤代烃; 根据分子中卤素原子的不同, 分为氟代烃、氯代烃、溴代烃和碘代烃。

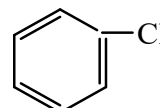
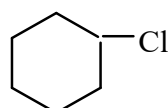
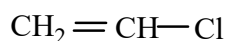
2. 卤代烃的命名

卤代烃的命名方法主要有普通命名法和系统命名法, 一些卤代烃还有俗名。一般来说, 对于结构简单的卤代烃多采用普通命名法; 结构比较复杂的卤代烃,

多采用系统命名法。

(1) 普通命名法

命名时,根据和卤原子相连的烃基的名称来命名,在烃基的名称后加上卤素的名称,称为“某基卤”或“卤(代)某烃”。例如:



甲基氯(氯甲烷)

乙烯基氯(氯乙烯)

环己基氯(氯代环己烷)

苯

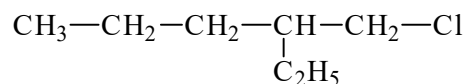
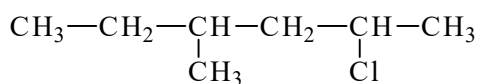
基氯(氯苯)

(1) 系统命名法

结构复杂的卤代烃要用系统命名法,命名原则与烃类相似。

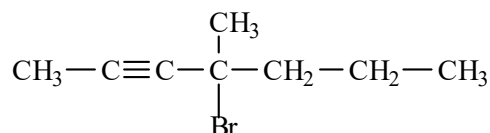
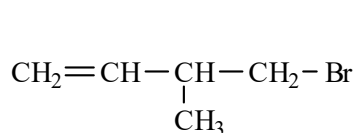
① 脂肪族卤代烃的命名

以烃为母体,卤原子作为取代基来命名,命名原则与脂肪烃相同。例如:



4-甲基-2-氯己烷

2-乙基-1-氯戊烷



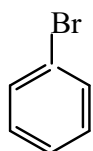
3-甲基-4-溴-1-丁烯

4-甲基-4-溴-2-

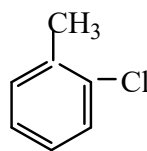
庚炔

② 卤代芳烃的命名

卤原子直接连接在芳环上时，以芳烃为母体，卤原子作为取代基来命名。例如：

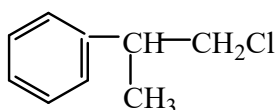


溴苯

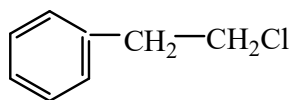


2-氯甲苯 (邻氯甲苯)

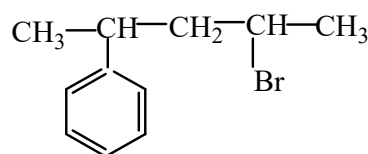
卤原子连接在芳烃侧链上时，常以脂肪烃为母体，将芳环和卤原子作为取代基来命名。



2-苯基-1-氯丙烷



1-苯-基-2-氯乙烷



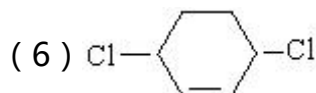
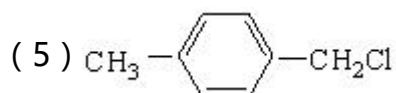
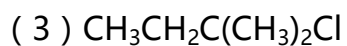
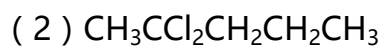
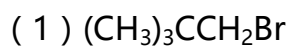
2-苯

基-4-溴戊烷

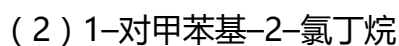
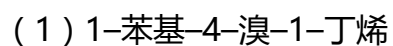


【练一练】

1. 命名下列化合物



2. 写出下列化合物结构



二、卤代烃的性质

1. 物理性质

在常温下，只有少数低级卤代烃是气体，如一氯甲烷、一氯乙烷、一溴甲烷等，其他常见的卤代烃大多是液体或固体。

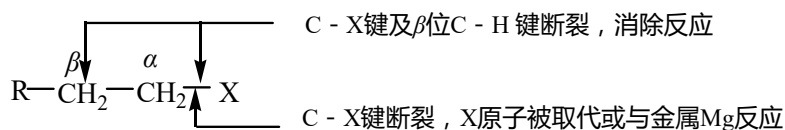
卤原子相同的卤代烷，其沸点随着碳原子数的增加而升高。烃基相同而卤素原子不同的卤代烃中，碘代烃的沸点最高，溴代烃、氯代烃依次降低。在卤代烷异构体中，直链卤代烃的沸点高于含相同碳原子数的支链卤代烃，即支链越多，沸点越低。此外，氯代烷、溴代烷、碘代烷与相对分子质量相近的烷烃的沸点相近。

卤代烃都不溶于水，但是，它们彼此可以相互混溶，也可溶于醇、醚等大多数有机溶剂中。有些卤代烃本身就是有机溶剂，如氯仿、四氯化碳等。多氯代烷和多氯代烯可用作干洗剂。

一氟代烷和一氯代烷相对密度小于 1，比水轻，其余卤代烷相对密度都大于 1。在卤代烷的同系列中，相对密度随着碳原子数的增加反而降低，这是由于卤素在分子中所占比例逐渐减小的缘故。

2. 化学性质

卤代烷分子中，卤原子是它的官能团，其电负性比碳原子大，使得 C—X 键有较大极性，容易断裂而发生各种化学反应。同时，受卤原子的影响，与 β -氢原子比较活泼，在一定条件下也会发生一些反应。因此，卤代烷的化学反应主要发生在官能团卤原子和 β -氢原子上。

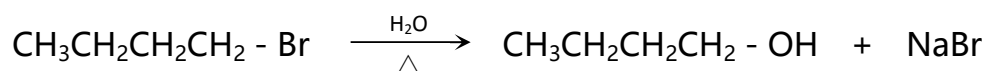


(1) 取代反应

在一定条件下(常为碱性条件), 卤代烷分子中的卤原子可以被其它原子或原子团(如: -OH、-OR、-CN、-NH₂、-ONO₂等)取代, 生成烃的其他衍生物。

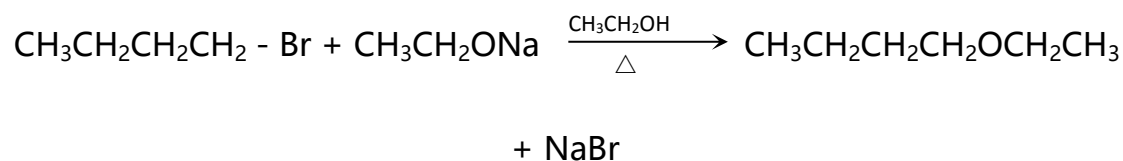
① 水解反应

卤代烷不溶或微溶于水, 水解很慢。但如果将卤代烷与强碱的水溶液(如氢氧化钠、氢氧化钾)共热, 则卤原子被羟基(-OH)取代而生成醇。例如:



② 醇解反应

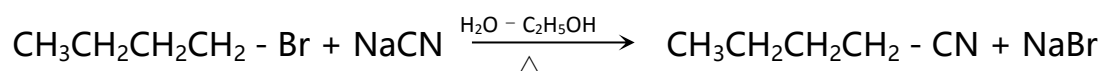
卤代烷与醇钠在相应的醇中反应, 卤原子被烷氧基(-OR)取代而生成醚, 此反应称为醇解反应, 也称为威廉森(Williamson)合成法。例如:



这是制备醚的一种常用方法。反应中通常采用伯卤代烷, 因为仲卤代烷的产率较低, 而叔卤代烷则发生消除反应得到烯烃。

③ 氰解反应

卤代烷与氰化钠(或氰化钾)在醇溶液反应, 卤原子被氰基(-CN)取代而生成腈。例如:

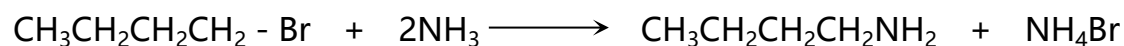


正戊腈

反应的特点是产物比原料增加一个碳原子,故在有机合成中常用作增长碳链。因腈可以进一步水解生成酸,此反应也是用来制备酸的一个重要方法,但因氰化钠(钾)有剧毒,应用受到很大限制。

④氨解反应

卤代烷与过量的氨反应,卤原子被氨基(-NH₂)取代而生成胺,此反应称为氨解。如:

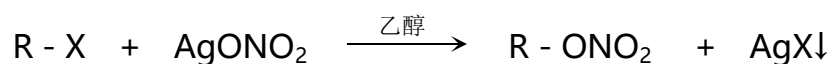


正丁胺

反应中通常也是采用伯卤代烷,工业上常用此反应来制备伯胺。

⑤与硝酸银-乙醇溶液反应

卤代烷与硝酸银的乙醇溶液作用,生成硝酸酯和卤化银沉淀。



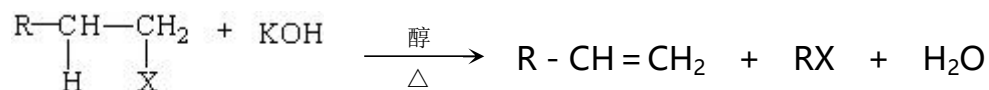
不同结构的卤代烷与硝酸银醇溶液作用,显示出不同的活泼性。烃基相同时,活性次序为:RI > RBr > RCl;卤原子相同时,活性次序为:叔卤代烷 > 仲卤代烷 > 伯卤代烷。一般,叔卤代烷与硝酸银的乙醇溶液作用,立即反应生成卤化银沉淀,反应最快;仲卤代烷反应片刻后出现沉淀;伯卤代烷需加热才能使反应进行,反应最慢。该反应常应用于定性分析,鉴别不同类型的卤代烷。



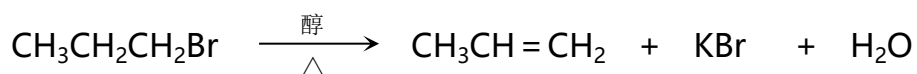
【想一想】如何用化学方法鉴别氯苯、1-氯丙烷和2-氯丙烷。

(2) 消除反应

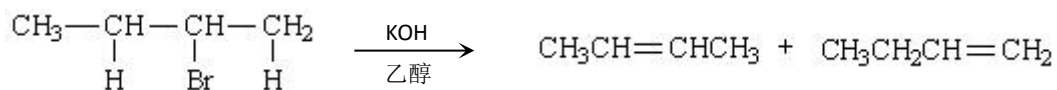
卤代烷与氢氧化钾或氢氧化钠的醇溶液共热，卤素与β碳上的氢原子脱去一分子卤化氢而生成烯烃。这种从分子中脱去简单分子（如水、卤化氢、氨），生成不饱和烃的反应称为消除反应。



卤代烃发生消除反应时，消除的是β-碳原子的氢，因此又称为β-消除。例如：

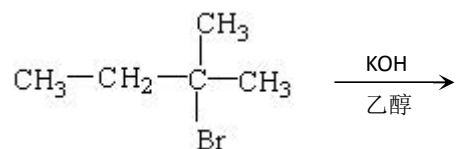


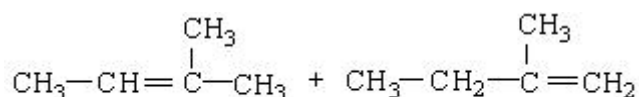
仲卤代烷和叔卤代烷在消除卤化氢时，因含有不同的β-H原子，可生成两种不同的产物。例如：



81 %

19%





71%

29%

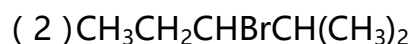
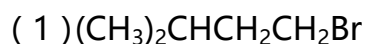
实验证明：卤代烷发生消除反应时，主要消除含氢较少的β-碳原子上的氢，同时生成产物主要是双键碳原子上连有较多烃基的烯烃，这个规则称为查依采夫（Saytzeff）规则。

消除反应的难易与卤代烃的结构有关，各级卤代烃发生消除反应的活性顺序为：叔卤代烷 > 仲卤代烷 > 伯卤代烷。

卤代烷的水解和消除反应都是在碱性条件下进行的，实验证明，强极性溶剂有利于取代反应，弱极性溶剂有利于消除反应，所以卤代烷在碱性水溶液中主要是水解反应，在碱性醇溶液中主要是消除反应。

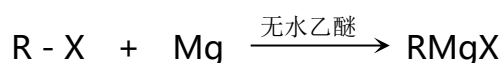


【练一练】 写出下列卤代烷与浓 KOH 和 C₂H₅OH 加热时生成的主要产物。



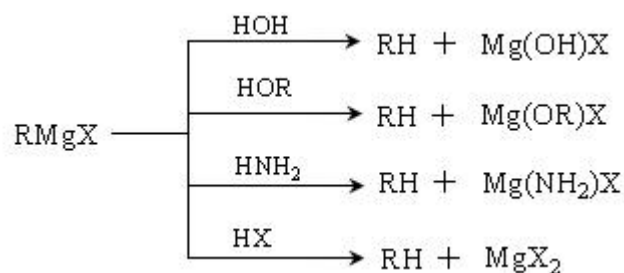
(3) 与金属镁反应——格氏试剂的生成

在绝对乙醚（又称无水乙醚或干醚，指无水、无醇的乙醚）中，卤代烷与金属镁作用，生成烷基卤化镁，又称格利雅（Grignard）试剂，简称格氏试剂，一般用 RMgX 表示。



制备格氏试剂时,烃基相同的各种卤代烷的反应活性次序为:RI > RBr > RCl。由于碘代烷昂贵,氯代烷的反应速度慢,因此实验室中常使用溴代烷制备格氏试剂。

格氏试剂能与水、醇、酸、氨等含活泼氢的化合物作用,生成相应的烷烃。



因此,制备格氏试剂时,不能与空气(含有水汽)、水等接触,制备时需隔绝空气条件下,使用无水无醇的乙醚做溶剂。

三、卤代烯烃与卤代芳烃

烯烃分子中的氢原子被卤原子取代后生成的产物称为卤代烯烃;芳烃分子中的氢原子被卤原子取代后生成的产物称为卤代芳烃。

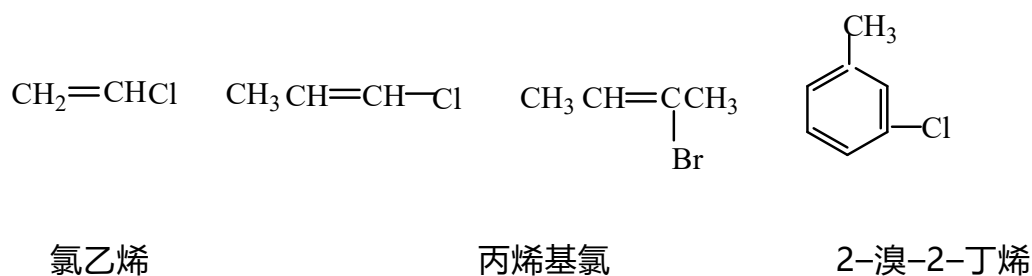
1. 卤代烯烃与卤代芳烃的分类

根据卤原子和双键(或芳环)的相对位置,可把卤代烯烃和卤代芳烃分为三类。

(1) 乙烯(苯基)型卤代烃

卤原子与双键或芳环上的碳原子直接相连的,称为乙烯基型或苯基型卤代烃。

例如:

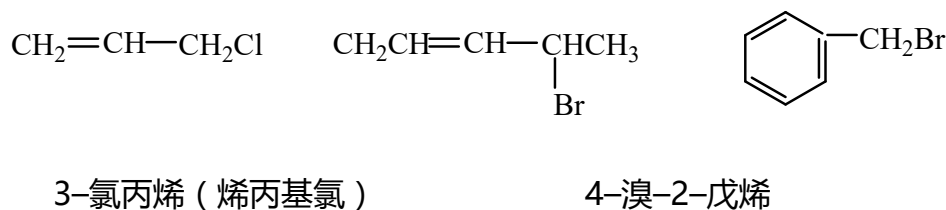


3-氯甲苯

(2) 烯丙基(苄基)型卤代烃

卤原子与双键或芳环相隔一个饱和碳原子的,称为烯丙基型或苄基型卤代烃。

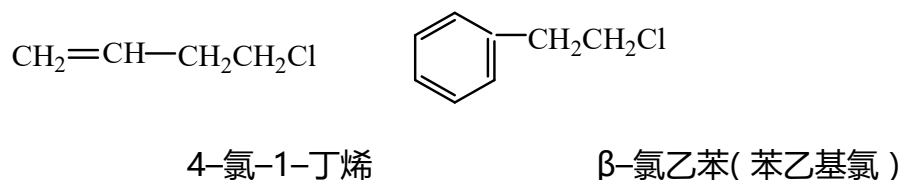
例如:



苄基溴

(3) 孤立型卤代烃

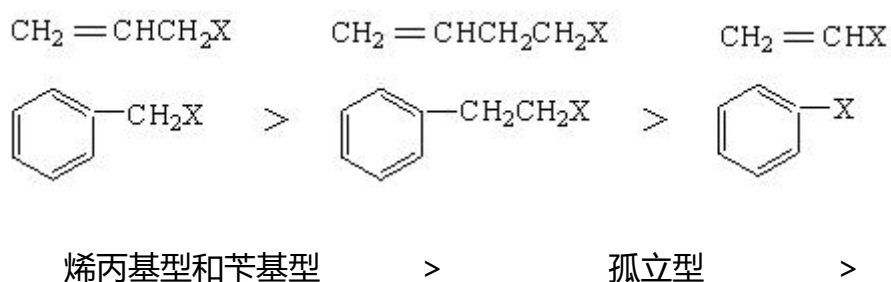
卤原子与双键(或芳环)上的碳相隔两个或两个以上的饱和碳原子的,称为孤立型卤代烯烃。例如:



2. 卤代烯烃和卤代芳烃的卤原子的活泼性

不同类型的卤代烯烃和卤代芳烃,由于卤原子和双键(或芳环)的相对位置不同,卤原子的反应活性差别很大。其中,烯丙基型卤代烃最活泼,在室温下,

与硝酸银的醇溶液作用时，能迅速生成卤化银沉淀；孤立型卤代烃与仲卤代烷、伯卤代烷反应活性相似，在室温下一般不与硝酸银的醇溶液作用，但加热后可生成卤化银沉淀；而乙烯基型卤代烃最不活泼，与硝酸银的醇溶液作用时，即使加热也不能生成卤化银沉淀。可以利用这个性质来鉴别三种类型的卤代烃，即这三类卤代烃对硝酸银的反应活性次序为：



乙烯基型和苯基型