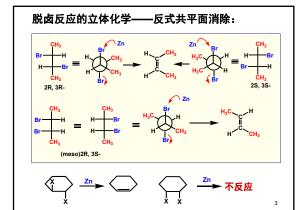
第7章 卤代烃

主要内容-4

- 卤代烃的脱卤和还原反应
- 卤代芳烃的亲核取代反应及重要的中间体苯炔
- 卤代烃与金属的反应——重要的有机金属试剂
- 卤代烃的谱学特征

1



3

思考题

・ 用氘代氢气 (HD) 还原?

LIAIDa

THF

5

7.8 脱卤反应和还原反应(了解)

■ 脱卤反应

复习:二卤化物的制备、脱卤

$$Zn$$
 X
 X
 ZnX_2
 X
 ZnX_2
 X
 ZnX_2
 X
 ZnX_2
 ZnX

分子内Wurtz反应

$$CI \longrightarrow Br \xrightarrow{Na} \bigcirc Br \xrightarrow{Zn} \bigcirc$$

2

RX LiAIH₄ RH

卤代烃的活性: 碘代烃 > 溴代烃 > 氯代烃; 烯卤或芳卤 也能反应。

LiAiH₄: 锂铝氢,氢化锂铝,LAH,高活性的还原剂,提供H,与水 反应剧烈。 反应的试剂和溶剂必须经过无水处理。

NaBH₄: 钠硼氢,硼氢化钠,提供H,温和的还原剂,可在水或醇中进行。优点:还原具有选择性。可以保留一些基团,如氰基、酯基不变。

其它体系: Zn-HCl, Na/NH₃(l), HIO₃等

注: 可以与格氏试剂的水解反应互补。

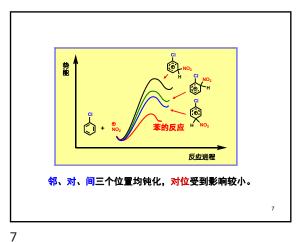
4

7.9 卤代芳烃芳环上的亲电取代反应 (复习)

卤素是邻、对位定位的钝化基团

例:

苯环钝化,反应比苯慢。 邻位受影响大。



7.10 卤代芳烃芳环上的亲核取代反应 ■ 一般芳环上的亲核取代较难 (为什么?) C一CI不易断裂 无法翻转

8

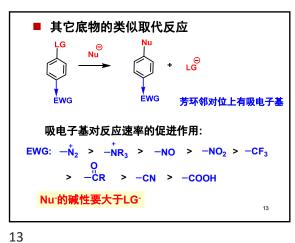
■ 邻或对位有硝基时反应变得容易 重要 填空题 硝基的增加 使反应更加 容易进行 ■ 取代反应的机理——加成—消除机理 实验证据: i. 动力学证据: 双分子反应 ii. NO2在间位时反应难发生 iii. 当 X = Cl, Br, l 时,反应的速率相差不大 iv. X = F 时反应速率较快 v. 邻对位硝基增加,反应更加容易 10

9 10

原因:碳负离子越稳定,越容易生成,反应越快。 氟拉电子的诱导效应比其他卤素大; 处于邻、对位的硝基可以通过吸电子的共轭效应分散负 电荷, 使中间体易于形成, 活化能降低, 反应顺利进行。 ■ Meisenheimer络合物——加成-消除机理的证据(1902年) IO₂ KOCH₃ Meisenheimer 络合物 11

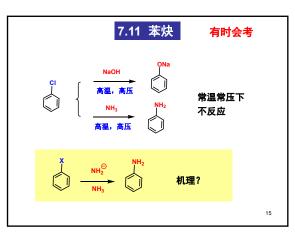
■ 硝基芳香卤代烃的亲核取代举例 NaOCH₃ NH₂CH₃ $\mathrm{NH_2NH_2}$ 12

11 12



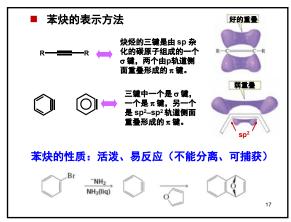
■ 合成上应用举例 合成路线: Q: 如何制备?

14



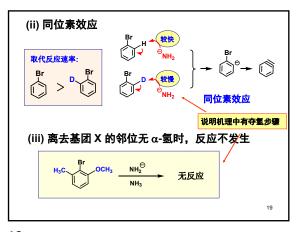
■ 苯炔机理(消除-加成机理) 加成

15 16



■ 苯炔机理的实验证据: (i) 环上有标记时生成两种产物

17 18



20

22

19

例:

F₃C

CI

NH₂

F₃C

NH₂

NH₂

R+生成

NH₂

F₃C

NH₂

NH₂

R+生成

NH₂

F₃C

NH₂

NH₂

F₃C

NH₂

NH

■ 通过其它方法产生苯炔

COOH RONO
NH2

F LI
LIBT
F - LIBT

TMS
F GOTF

TMS
F GOTF

21

7.12 卤代烃与金属的反应 金属有机化合物-R—M (M = 金属, metal) 属与碳直接成键 金属有机化合物 (organometallic compounds) 电负性: 金属 电负性 金属 电负性 金属 电负性 1.0 8.0 C (2.6) Na K Mg 1.2 1.5 ΑI 1.6 Zn Cd 1.7 Cu 1.9 1.9 Ru 2.2 2.2 Os 2.2 lr 2.2 Pt 2.2 23

▶ 极性共价键型(与第II、第III族金属形成的化合物)

R-MgX R₂CuLi 二烷基铜锂 (Gilman试剂, 吉尔曼试剂) R₂Cd 烷基镉

▶配位键型(与过渡金属形成的化合物)

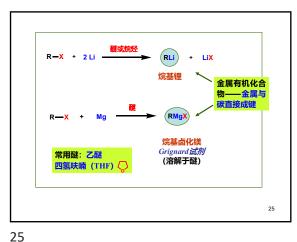
 K[Pt(C₂H₄)CI₃]
 乙烯络三氯铂酸钾

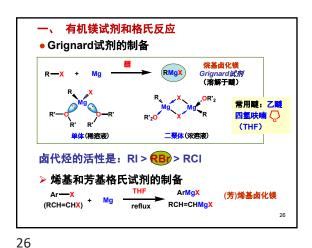
 Co₂(CO)₈
 八羰基二钴

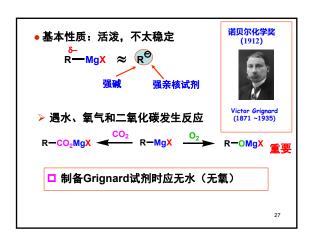
23 24

4

2019/12/3



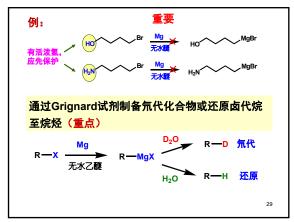


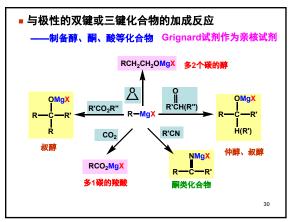


● Grignard试剂在有机合成中的应用 ■ 与活泼氢作用 Grignard试剂作为碱 MgX(OH) H-OR' MgX(OR') O II MgX(OCR') XMg=NR'(H)₂ XMg-C≣CR' H-C=CR 炔基Grignard试剂 □制备Grignard试剂应在无水(无氧)条件下进行。 □底物中不能有活泼氢存在。

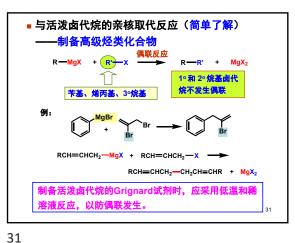
28

27





29 30



▶ 与醛酮的亲核加成反应(重要!下学期必考!) R-CH₂-OH 伯醇 备比卤代烷多1个碳 原子的醇类化合物。

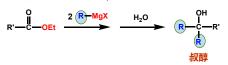
32

34



> 与CO₂加成(上常考,填空题、合成题,记住)

> 与酯类加成(上了解,下重要考点)



二、有机锂试剂 醚或烷烃 强亲核性 ▶无水 ▶无氧 >惰性溶剂 ▶ 反应活性: RI > RBr > RCI 脂肪族卤代物 > 芳香族卤代物和烯基卤代物 因此, 芳基锂由溴代芳烃制备:

33

35

■ 有机锂的反应性能: 与格氏试剂类似, 但是更活泼 > 与羰基化合物的加成

不反应 $(CH_3)_3CMgX$ $(CH_3)_3C - C - C(CH_3)_3$ $(CH_3)_3CLi$ $(CH_3)_3CI_3COH$

> 与碳碳双键的加成

33

 $\mathsf{CH_2} \hspace{-2pt} = \hspace{-2pt} \mathsf{CH_2} \hspace{-2pt} = \hspace{-2pt} \mathsf{CH_2} \hspace{-2pt} - \hspace{-2pt} \mathsf{CH_2} \hspace{-2pt}$

可用作烯烃聚合的催化剂

> 与Cul 的反应

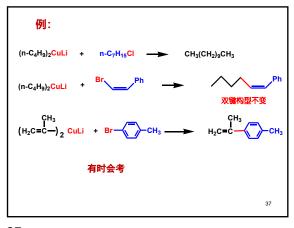
RLi ——— R₂CuLi 铜锂试剂(Gilman试剂)

有机锂试剂在合成烷烃中的应用举例 直接制备法(了解) $RLi + RX \longrightarrow R-R + LiX$ 亲核性较强 对称烷烃 ▶ 烷基铜锂法(Corey-House反应) 科里-豪斯反应 2RLi + CuI → R₂CuLi + LiI $R_2CuLi + R'I \longrightarrow (R-R') + RCu + LiI$ 亲核性较弱 非对称烷烃产物

35 36

6

2019/12/3



Wurtz (维尔兹)反应(1885)
2 R-X + Na → R-R + 2 NaX 有时会考 对称烷烃

混合卤代烃的反应产物复杂

RX + R'X Na R-R + R-R' + R'—R'

维尔兹反应只用于制备对称烷烃,不同卤代烷反应生成混合产物。

37

38

例:

CH₃CH₂CH₂Br

7.13 卤代烃的谱学解析

▶ 质谱

- 1. 分子离子峰较弱; 芳香族卤化物分子离子峰较强。
- 2. 氯和溴均是 A+2 类同位素, ³⁵Cl: ³⁷Cl = 3:1; ⁷⁹Br: ⁸¹Br = 1:1。
- 3. 而氟和碘等A类元素不存在重同位素。
- 4. 氟代烷烃和伯、仲氯代烷易生成 [M-HX]⁺ 奇电子碎片离子。
- 5. 溴代、碘代烷烃及叔氯代烷易生成 [M-X]+ 离子。
- 6. 有时会出现消除产物的碎片峰。

39

39

40

> 紫外吸收光谱

- 存在 n-σ* 跃迁,强度小,波长在200 nm左右。 吸收带的波长和强度: F< CI < Br < I。
- 2. 卤原子为助色团,能使生色团吸收带红移。
- 例: 乙烯 λ_{max} = 165 nm, 氯乙烯 λ_{max} = 185 nm。

41

> 红外光谱

50 60 70 80 90 100 110 120 130

- 2. 同一碳原子上连有多个卤素原子时, ν_{c-x} 向高频 移动。
- 3. 卤原子的强电负性和 $p-\pi$ 共轭效应,使邻近基团的伸缩振动向高频移动。

42

▶ NMR谱

- 1. ¹H NMR: 与一个卤素原子相连的碳原子上的氢的 δ 值: 2.16-4.40 ppm; 卤原子越多, 化学位移处 于越低场; β 碳上的氢的 δ 值: 1.24-2.00 ppm。
- 2. ¹³C NMR: 与氯和溴相连的碳原子的 δ 值: 25-50 ppm; 卤原子越多, 化学位移处于越低场。

44

例:

CICH2CH2CH2I

本章小结:

同之处);

同之处); 消除反应的取向

卤代烃的亲核取代反应(重点)

影响亲核反应机理和反应速率的因素 卤代烃的消除反应(重点)

● 影响亲核取代反应和消除反应竞争的因素

格氏试剂和有机铜锂试剂的制备和应用

亲核取代反应的两种机理——S_N1和S_N2机理(掌握两种机理 的表达方式,掌握两种机理在反应动力学和立体化学上的不

亲核消除反应的两种机理——E1和E2机理(掌握两种机理 的表达方式,掌握两种机理在反应动力学和立体化学上的不

● 卤代芳烃芳环上的亲核取代机理(加成-消除机理和苯炔机理)

43

思考题

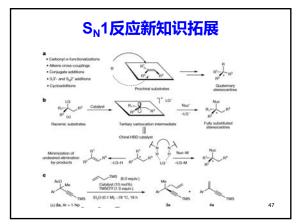
·如何用1H NMR区分3-溴戊烷和正戊烷?

3-溴戊烷: 3组峰, 6:4:1 正戊烷: 3组峰, 3:2:2

45

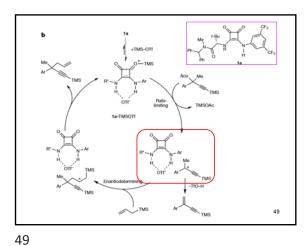
45

46



3.4:1 2.9:1 3.3:1 Eric N. Jacobsen *Nature* 2018, **556**, 447-451 48

47 48



本章作业

- 7-1/(1) 2, 3, 4; (4); (5)
- 7-2/ (8), (9), (11), (13), (14), (15), (16), (18), (20), (24), (27), (30) ③
- 7-3/(2), (3), (4), (5)
- 7-4/ (1), (2), (4), (5), (7)①②, (8), (9), (13), (14), (15)
- 7-5/ (1), (3)
- 7-7/ (1), (2), (3), (5)
- 7-8/ (2)
- 7-9/ (2)
- 7-10/ 1, 2