

第7章 卤代烃

主要内容-4

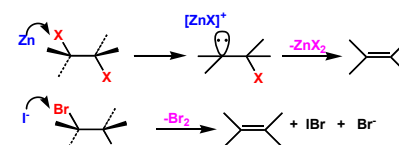
- 卤代烃的脱卤和还原反应
- 卤代芳烃的亲核取代反应及重要的中间体苯炔
- 卤代烃与金属的反应——重要的有机金属试剂
- 卤代烃的谱学特征

1

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

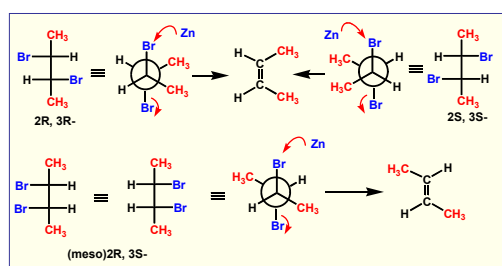


分子内Wurtz反应



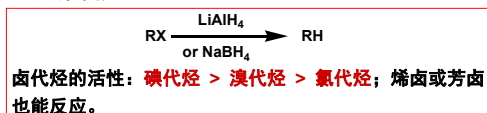
2

脱卤反应的立体化学——反式共平面消除：



3

■ 还原反应

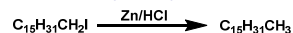


卤代烃的活性：碘代烃 > 溴代烃 > 氯代烃；烯卤或芳卤也能反应。

LiAlH₄：锂铝氢，氢化铝锂，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：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，如氨基、酯基不变。

其它体系：Zn-HCl, Na/NH₃(l), HIO₃等

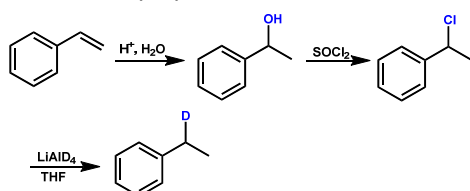


注：可以与格氏试剂的水解反应互补。

4

思考题

• 用氘代氢气 (HD) 还原？

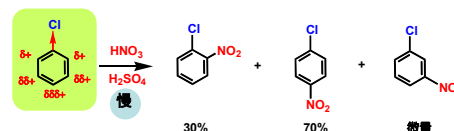


5

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

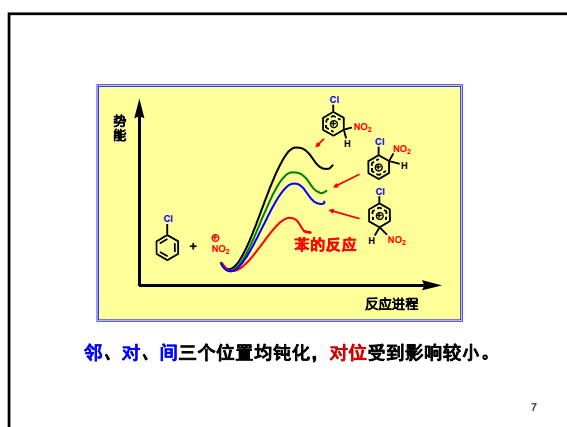
例：



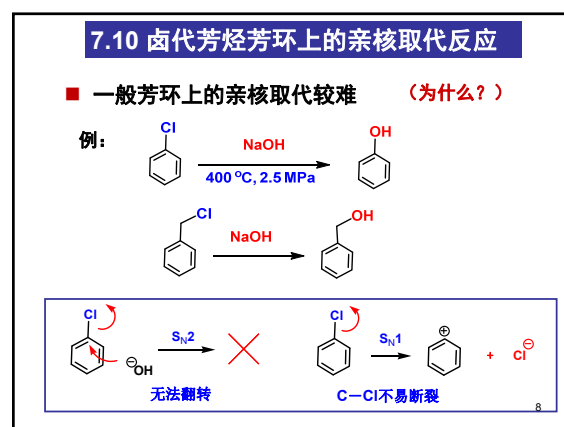
苯环钝化，反应比苯慢。

邻位受影响大。

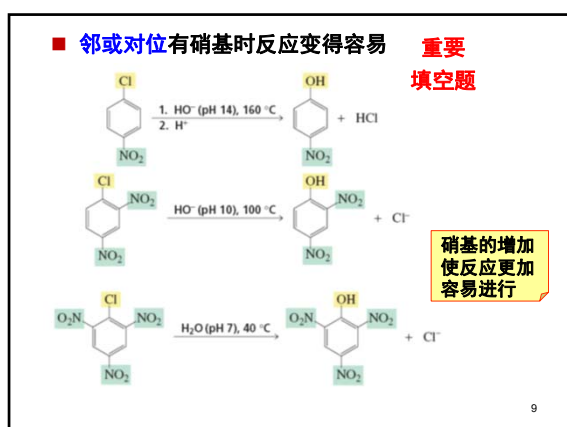
6



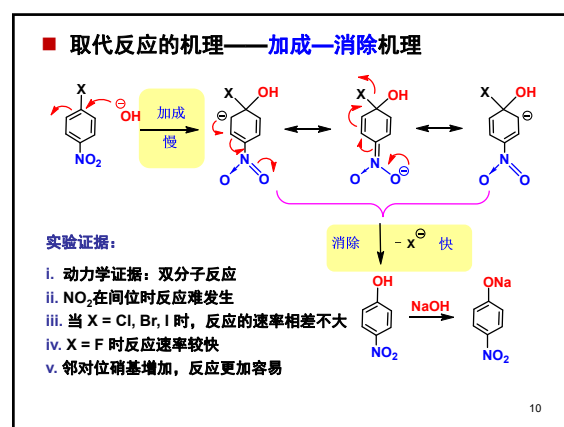
7



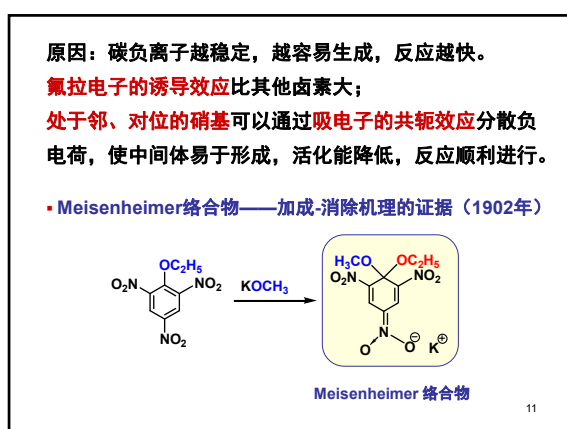
8



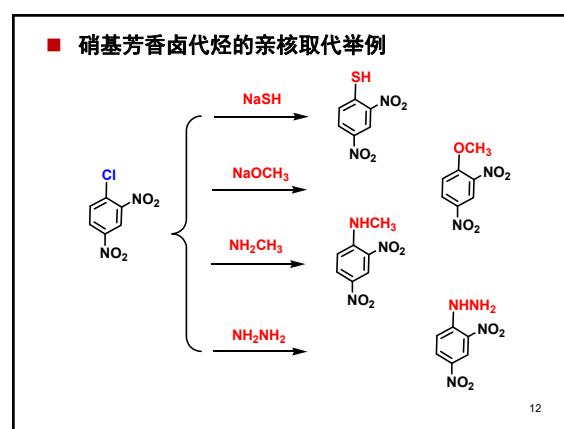
9



10

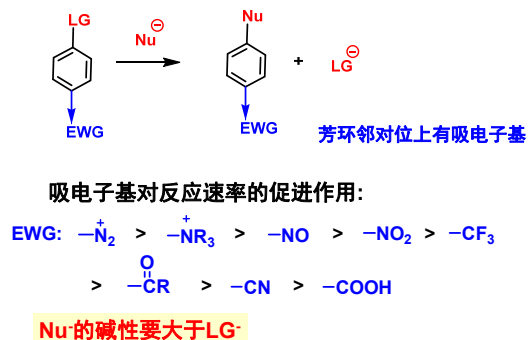


11



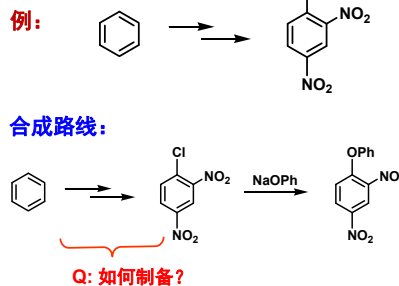
12

■ 其它底物的类似取代反应



13

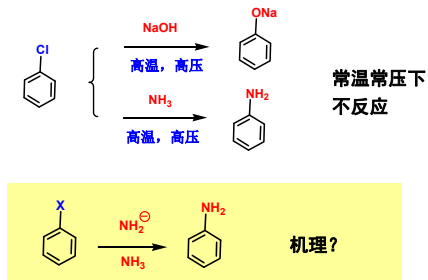
■ 合成上应用举例



14

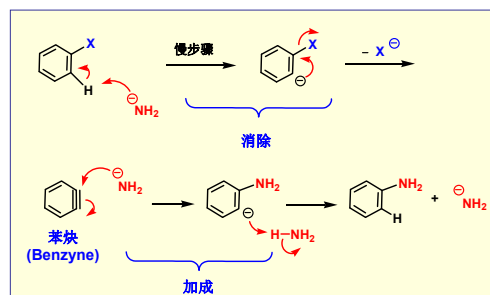
7.11 苯炔

有时会考



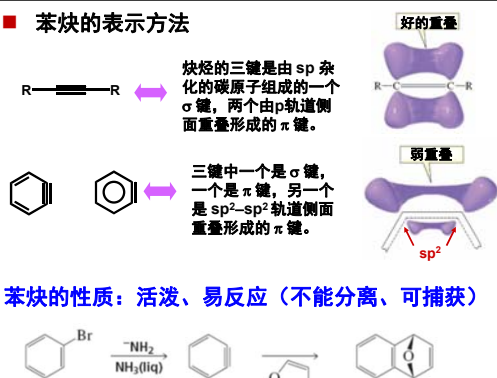
15

■ 苯炔机理 (消除-加成机理)



16

■ 苯炔的表示方法

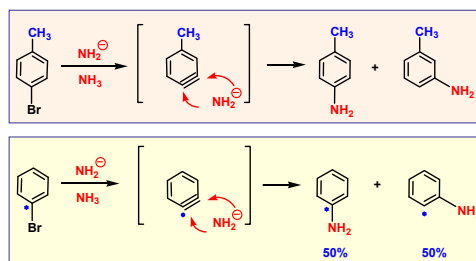


17

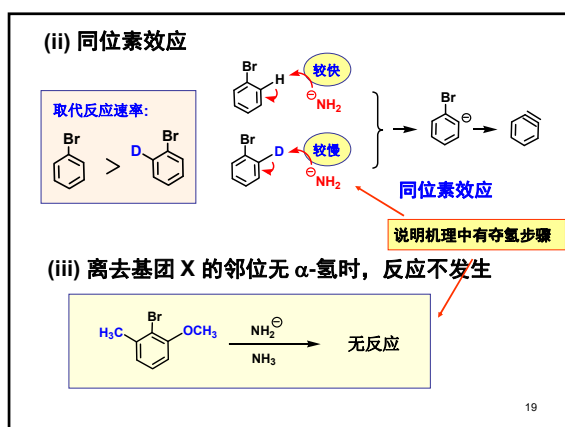
■ 苯炔机理的实验证据:

(i) 环上有标记时生成两种产物

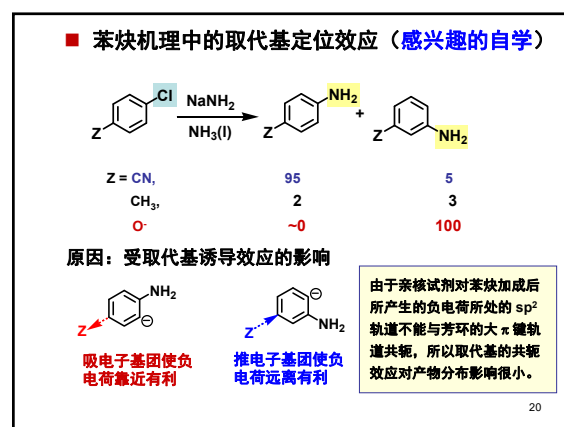
如果通过其它可能机理, 产物有什么不同?



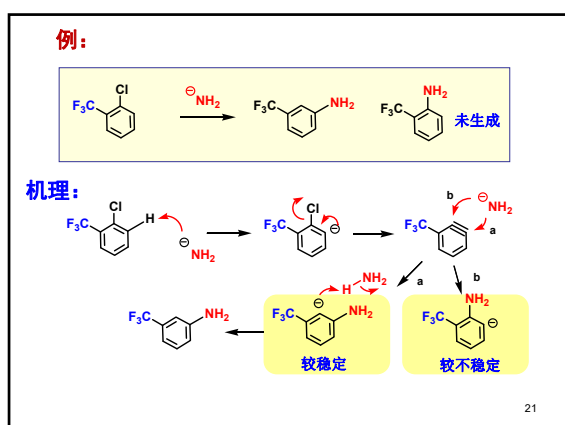
18



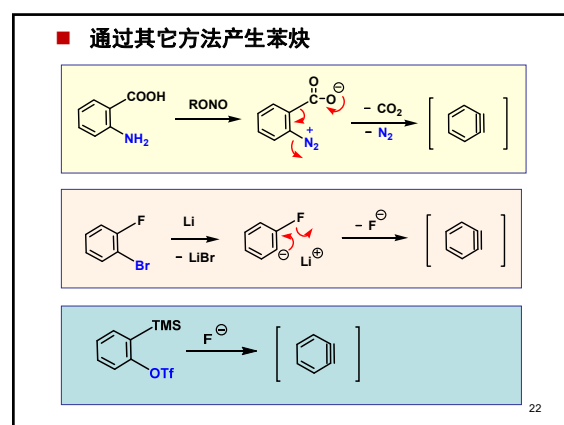
19



20



21



22

7.12 卤代烃与金属的反应

R—M (M = 金属, metal)

金属有机化合物——金属与碳直接成键

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
Li	1.0	Na	0.9	K	0.8
Mg	1.2	Al	1.5	Zn	1.6
Cd	1.7	Cu	1.9	Ag	1.9
Ru	2.2	Rh	2.2	Pd	2.2
Os	2.2	Ir	2.2	Pt	2.2

C (2.6)

23

类型:

➢ 离子型 (与碱金属形成的化合物)

R⁻ Na⁺ 烷基钠 R⁻ Li⁺ 烷基锂

➢ 极性共价键型 (与第II、第III族金属形成的化合物)

R—MgX 烷基卤化镁 (Grignard试剂, 格氏试剂, 格林雅试剂)

R₂CuLi 二烷基铜锂 (Gilman试剂, 吉尔曼试剂)

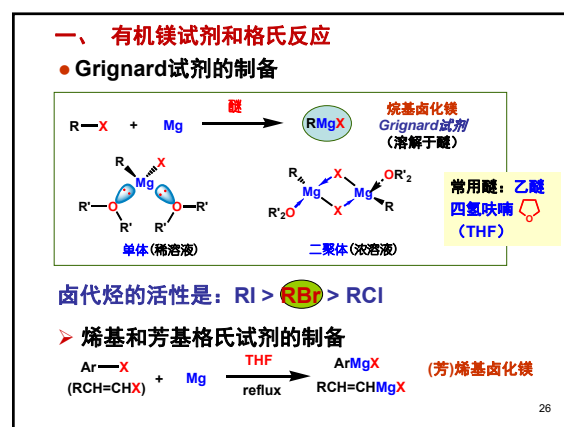
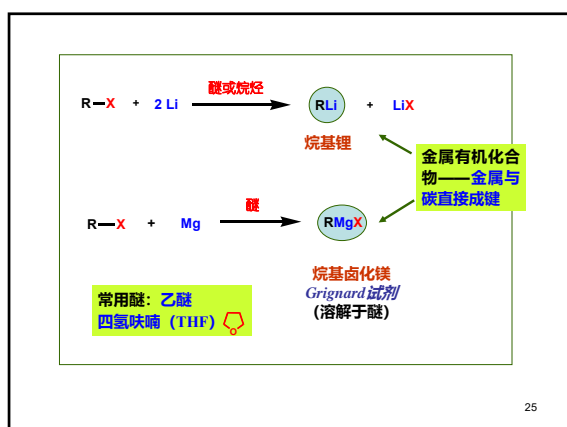
R₂Cd 烷基镉

➢ 配位键型 (与过渡金属形成的化合物)

K[Pt(C₂H₄)Cl₃] 乙烯络三氯铂酸钾

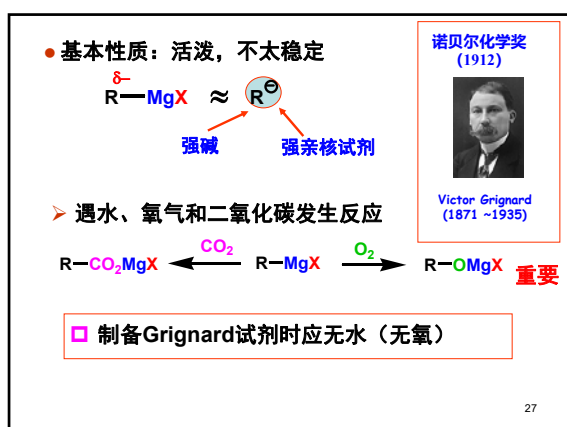
Co₂(CO)₈ 八羰基二钴

24

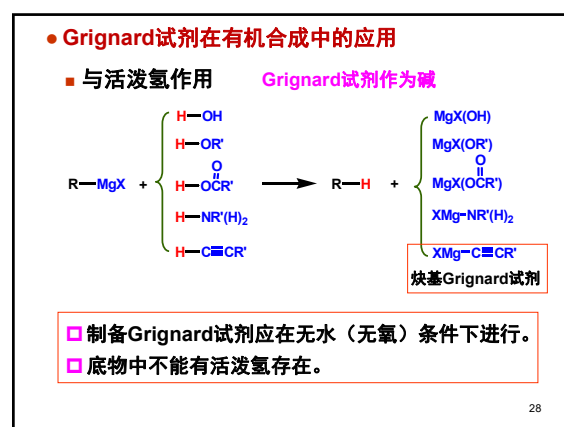


25

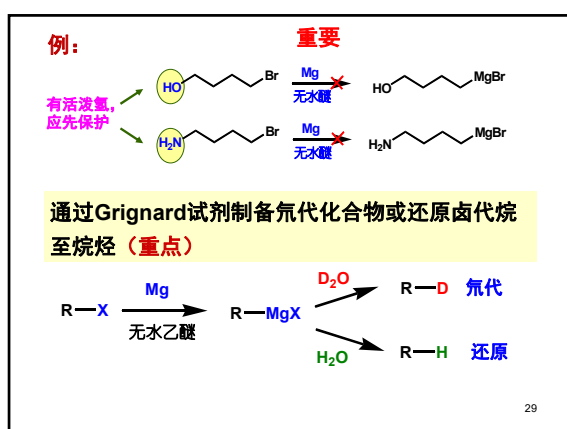
26



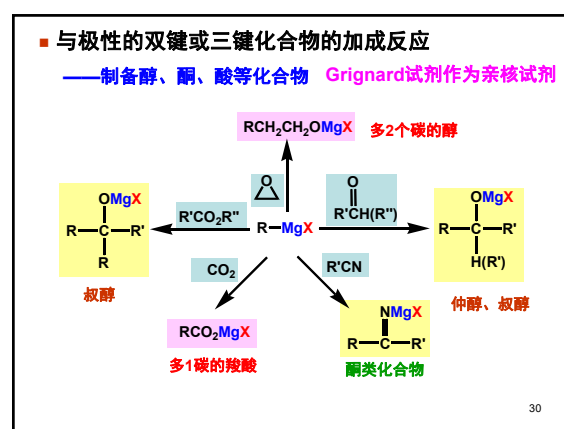
27



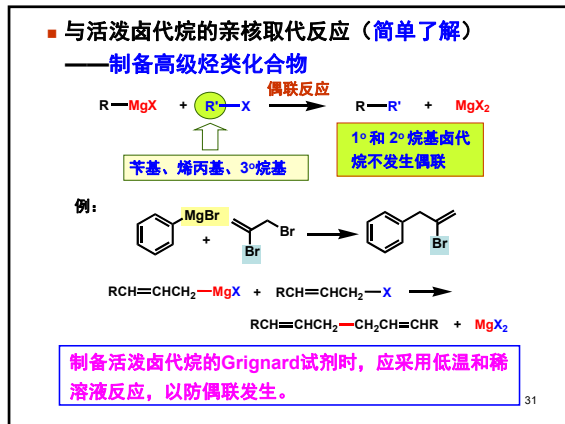
28



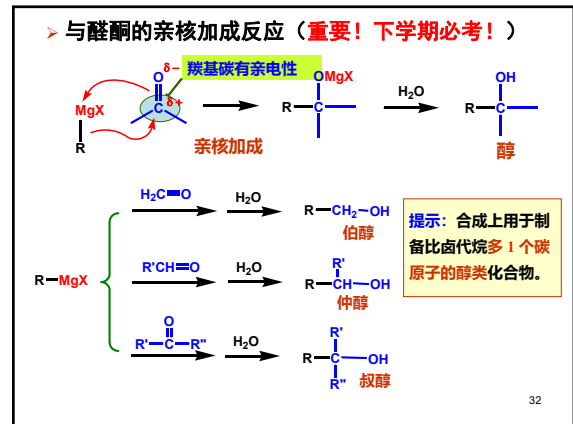
29



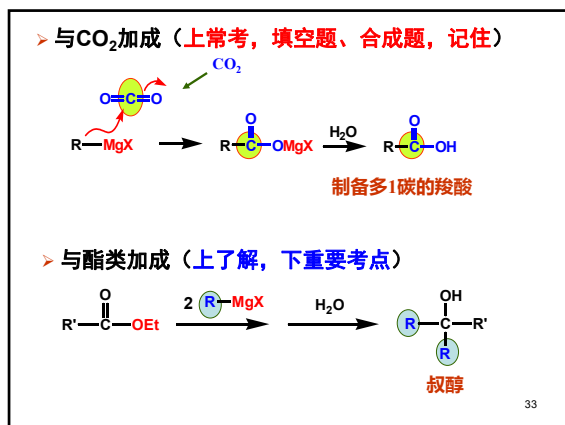
30



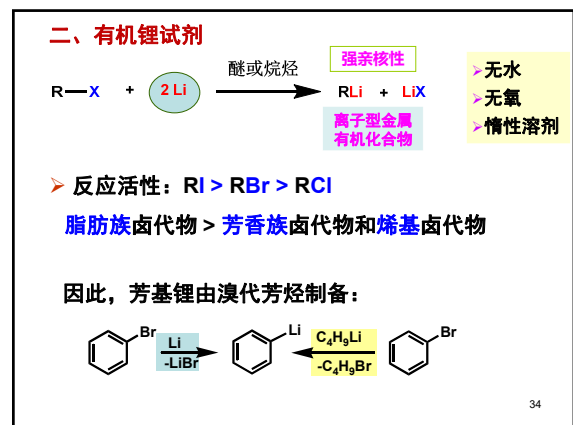
31



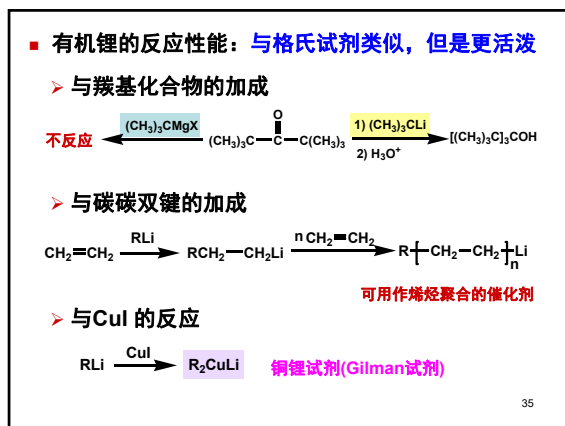
32



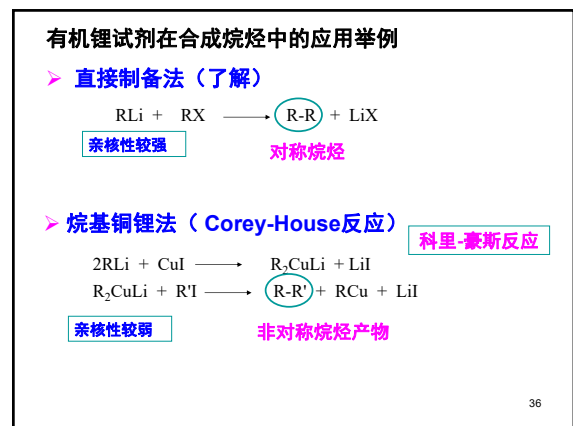
33



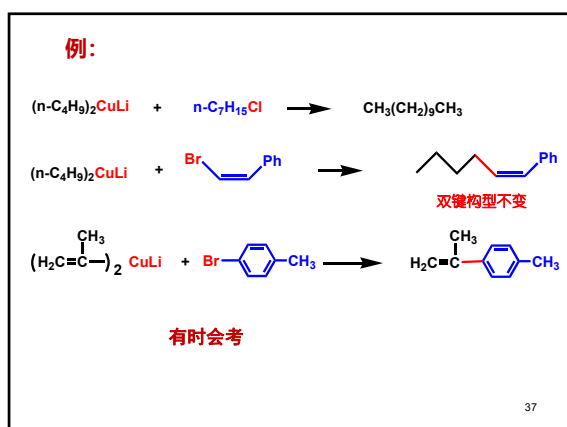
34



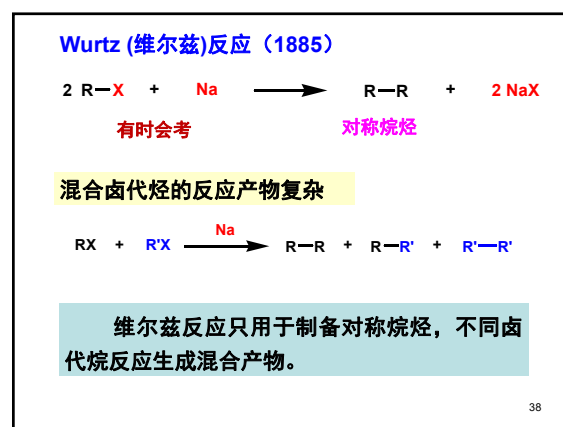
35



36



37



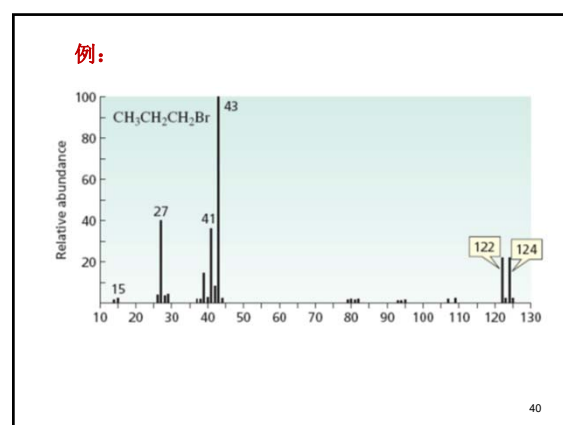
38

7.13 卤代烃的谱学解析

➤ 质谱

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

39



40

➤ 紫外吸收光谱

- 存在 $n-\sigma^*$ 跃迁，强度小，波长在200 nm左右。吸收带的波长和强度： $F < Cl < Br < I$ 。
- 卤原子为助色团，能使生色团吸收带红移。

例： 乙烯 $\lambda_{max} = 165 \text{ nm}$ ，氯乙烯 $\lambda_{max} = 185 \text{ nm}$ 。

41

➤ 红外光谱

- 卤代烃的 ν_{C-X} 出现在1500 cm^{-1} 以下的单键区，难归属。
- 同一碳原子上连有多个卤素原子时， ν_{C-X} 向高频移动。
- 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。

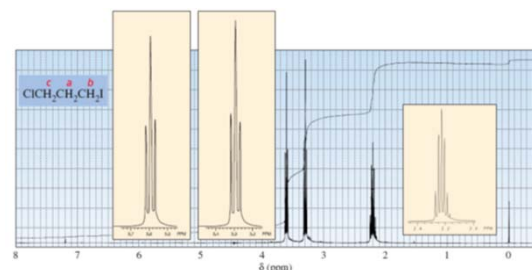
42

> NMR谱

- ^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**。
- ^{13}C 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。

43

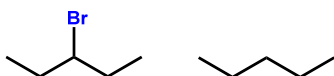
例:



44

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

本章小结:

● 卤代烃的亲核取代反应 (重点)

亲核取代反应的两种机理—— $\text{S}_{\text{N}}1$ 和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 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同之处);

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)

亲核消除反应的两种机理—— $\text{E}1$ 和 $\text{E}2$ 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同之处);

消除反应的取向

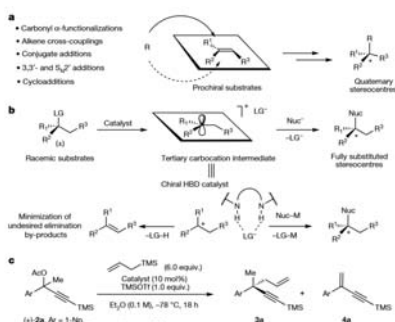
● 影响亲核取代反应和消除反应竞争的因素

● 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)

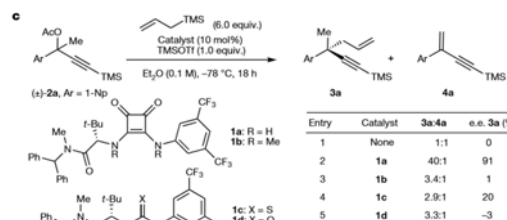
● 格氏试剂和有机铜锂试剂的制备和应用

46

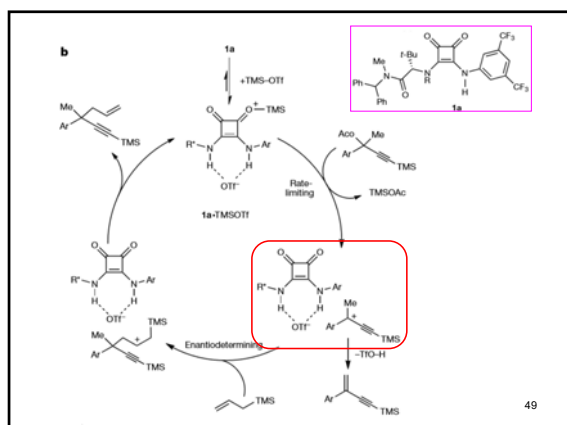
$\text{S}_{\text{N}}1$ 反应新知识拓展



47

Eric N. Jacobsen *Nature* 2018, **556**, 447-451

48



49

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

50

50