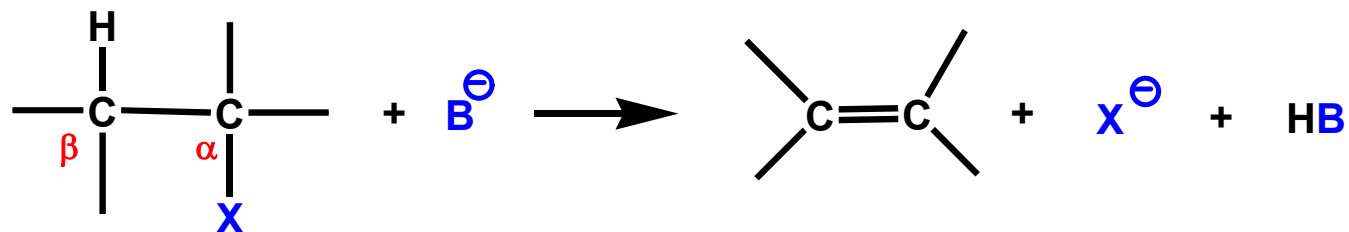


第七章 卤代烃 (4)

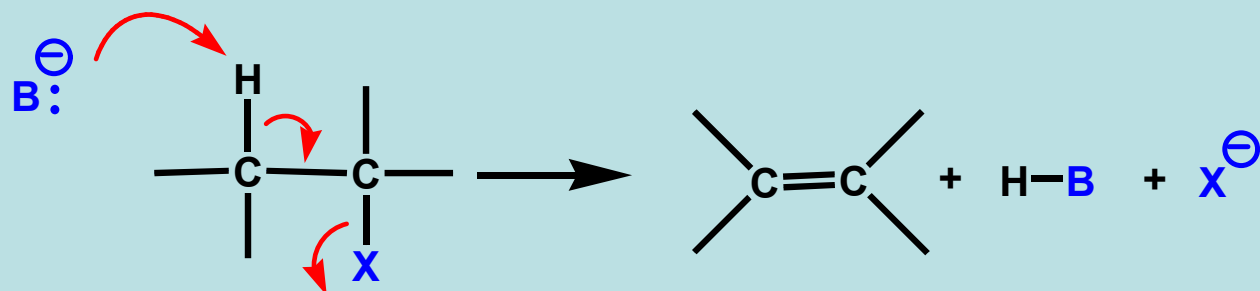
主要内容

- 卤代烃与金属的反应，金属有机化合物的类型及制法
- **Grignard**试剂的制备，反应条件的要求， **Grignard**试剂的一些主要反应及其在合成上的应用
- 二烷基铜锂试剂的一些主要反应及应用
- 不饱和卤代烃的化学性质

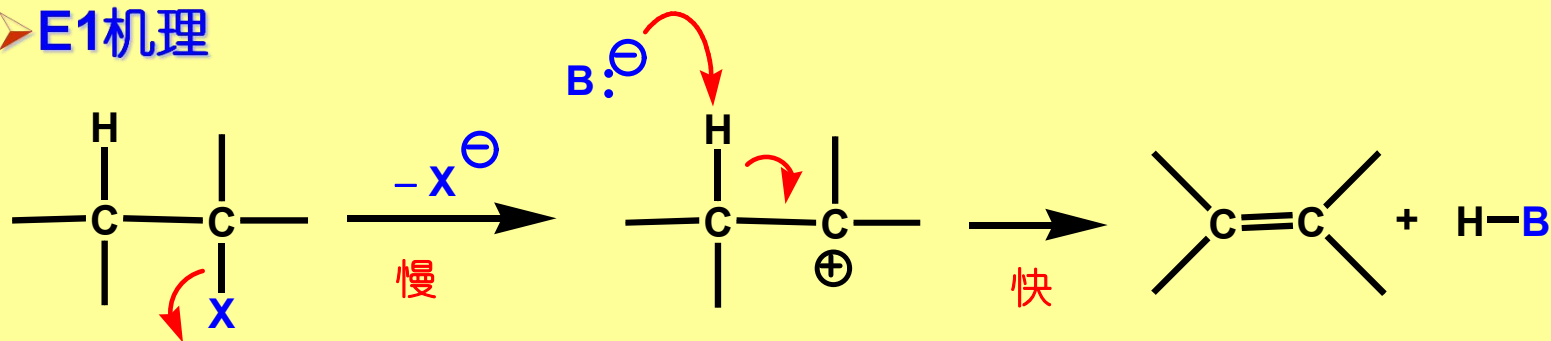
■ 复习：卤代烃的消除反应



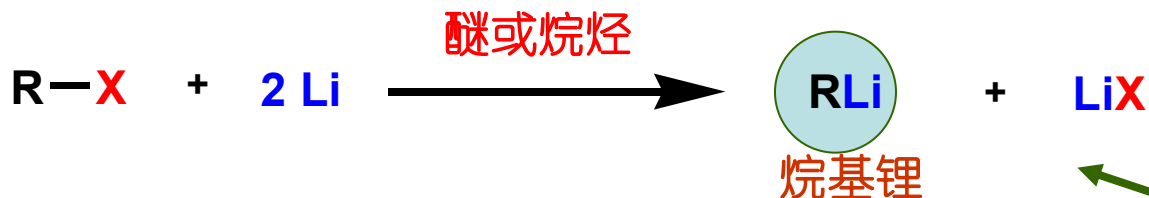
➤ E2机理



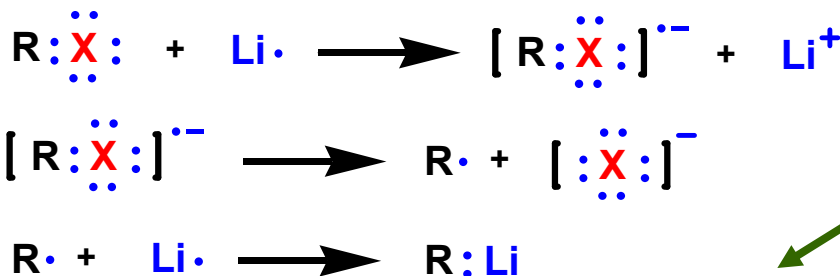
➤ E1机理



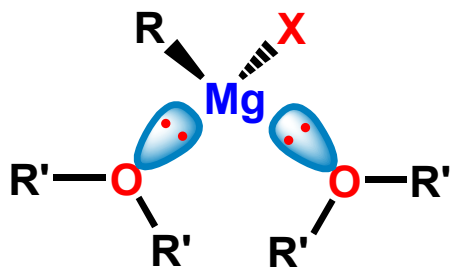
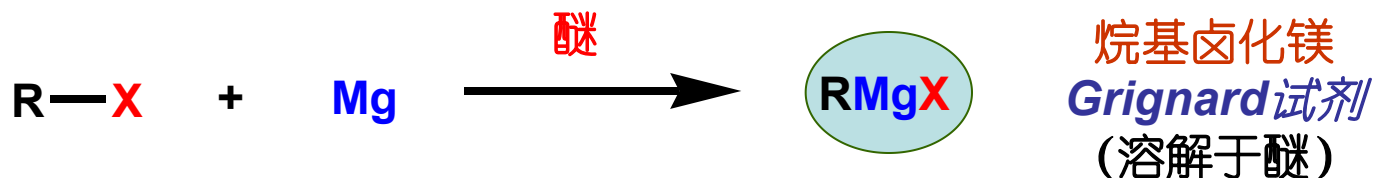
卤代烃与活泼金属的反应



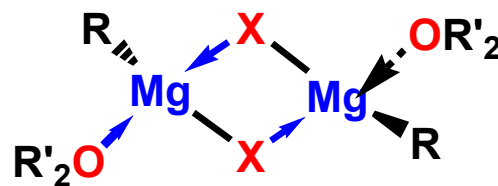
➤ 单电子
转移机理
(了解)



金属有机化合物——金属与碳直接成键



单体(稀溶液)

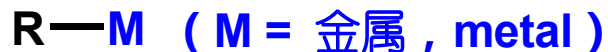


二聚体(浓溶液)

常用醚：乙醚
四氢呋喃
(THF)



金属有机化合物



金属	电负性
Li	1.0
Mg	1.2
Cd	1.7
Cu	1.9

1. 类型（根据化学键的极性进行分类）

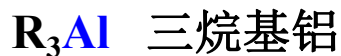
➤ 强离子键（与碱金属形成的化合物）



➤ 弱离子键（与碱土金属形成的化合物）



➤ 极性共价键（与第III，IV主族金属形成的化合物）



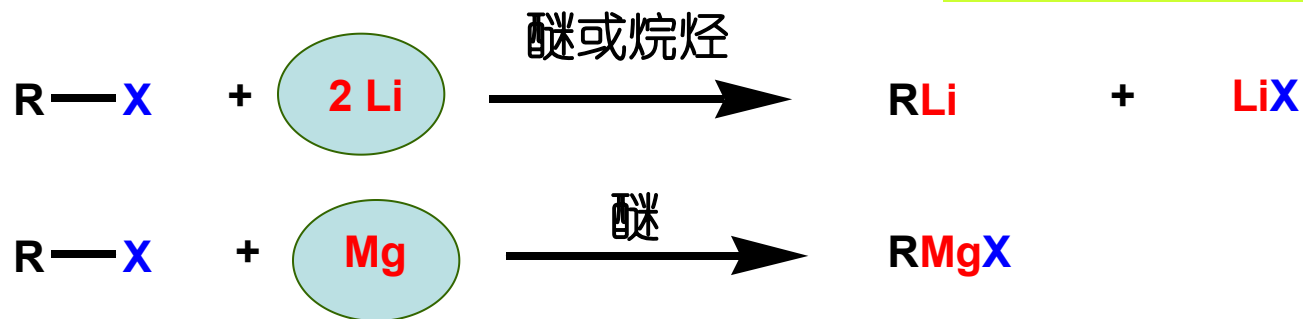
➤ 非极性共价键（与过渡金属形成的化合物）



2. 金属有机化合物的制备

● 直接法

较活泼金属可与
RX 直接反应

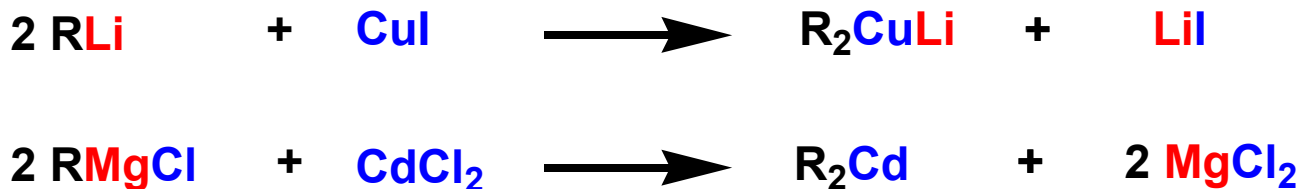


➤ 反应活性: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI}$

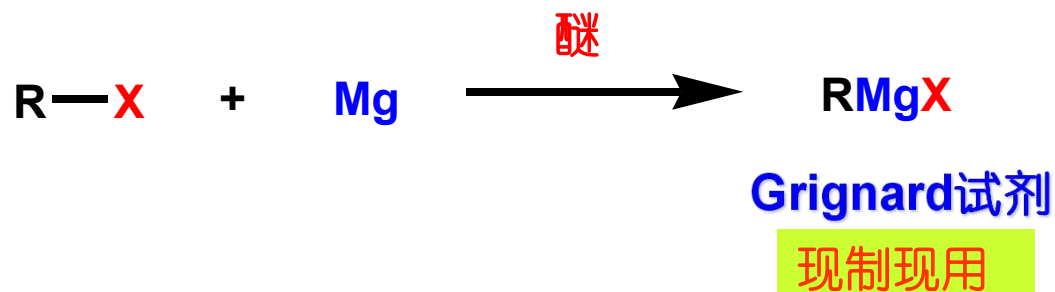
脂肪族卤代物 > 芳香族卤代物和烯基卤代物

● 交换法

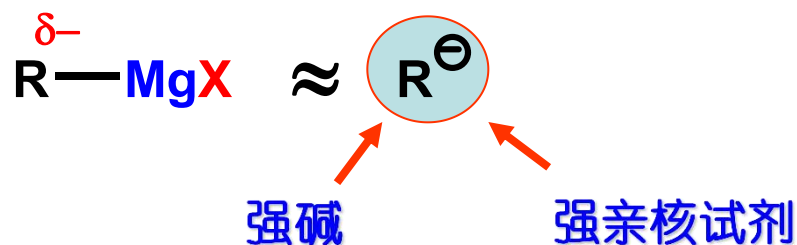
较不活泼金属，用交换法



3. 烷基卤化镁 (Grignard试剂) 的性质



- 基本性质：活泼，不太稳定



➤ 遇氧气发生反应 (本身还原性很强)

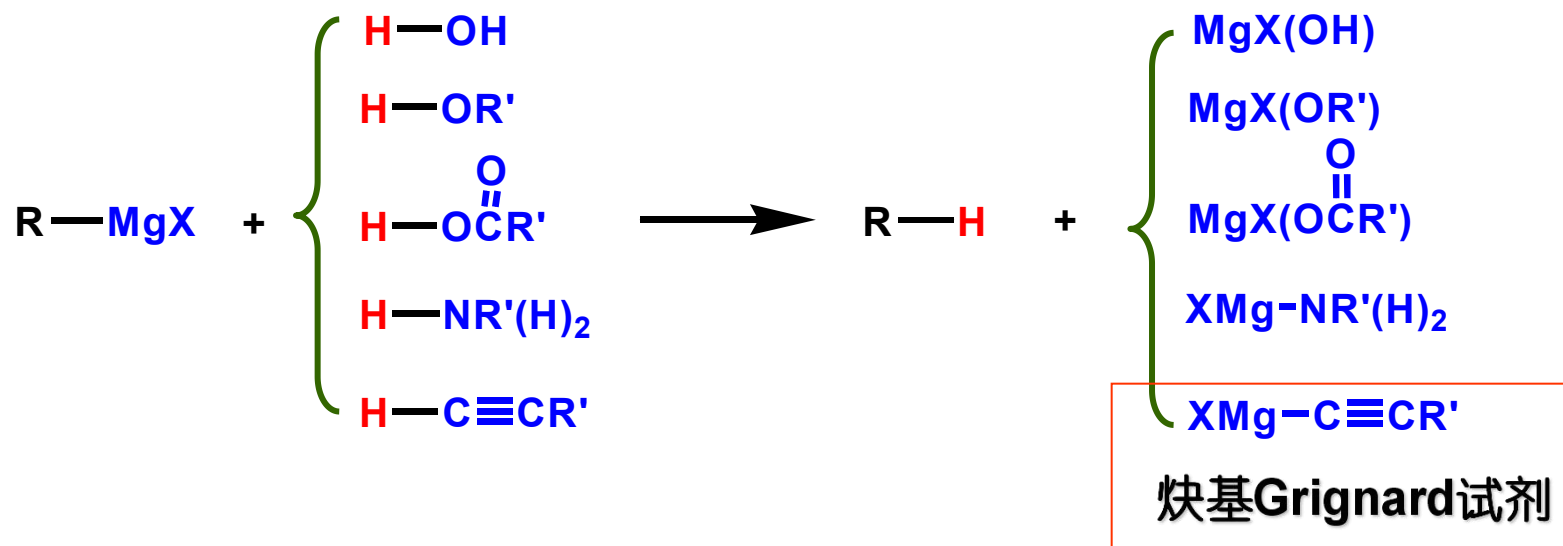


诺贝尔化学奖
(1912)



Victor Grignard
(1875 ~1935)

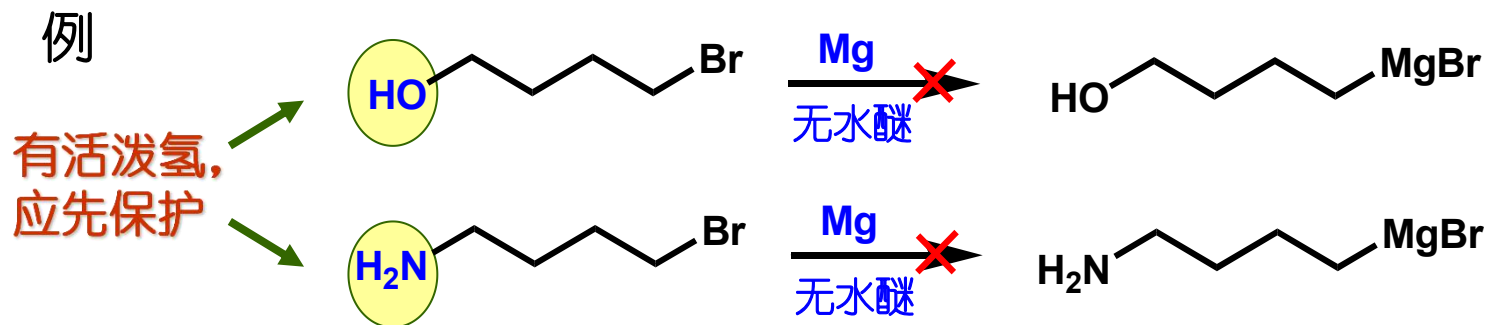
● Grignard 作为碱（极易和能提供质子的化合物反应生成烃）



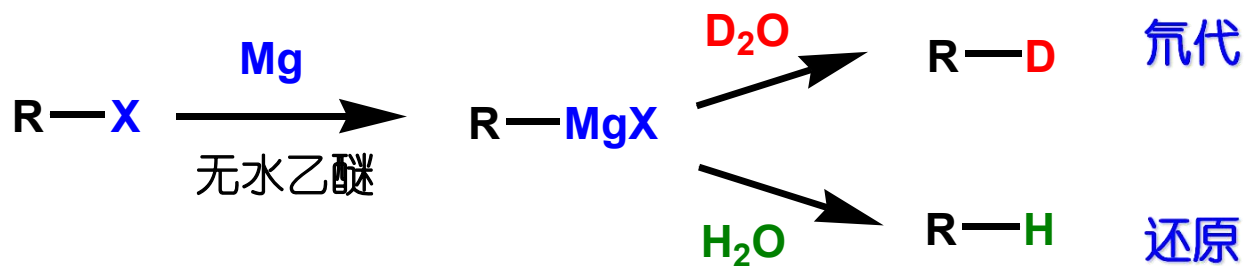
化合物	<i>pKa</i>	共轭碱	化合物	<i>pKa</i>	共轭碱
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	71	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^\ominus$	$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$	36	$\text{H}_2\text{N}^\ominus$
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	62	$\text{CH}_3\text{CH}_2^\ominus$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$	26	$\text{HC}\equiv\text{C}^\ominus$
CH_3-H	60	CH_3^\ominus	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$	16	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\ominus$
			$\text{HO}-\text{H}$	15.7	HO^\ominus

提示

- 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。

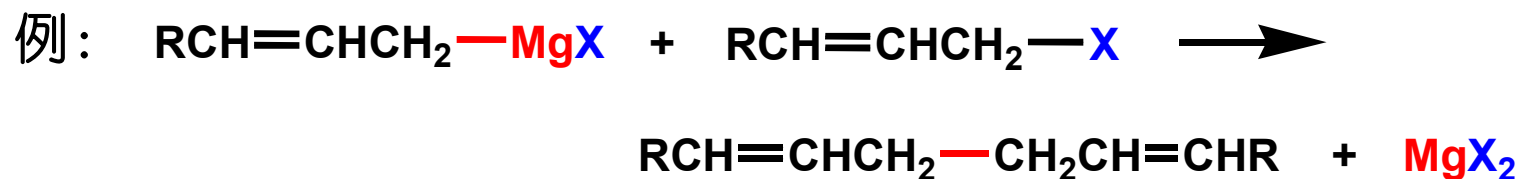
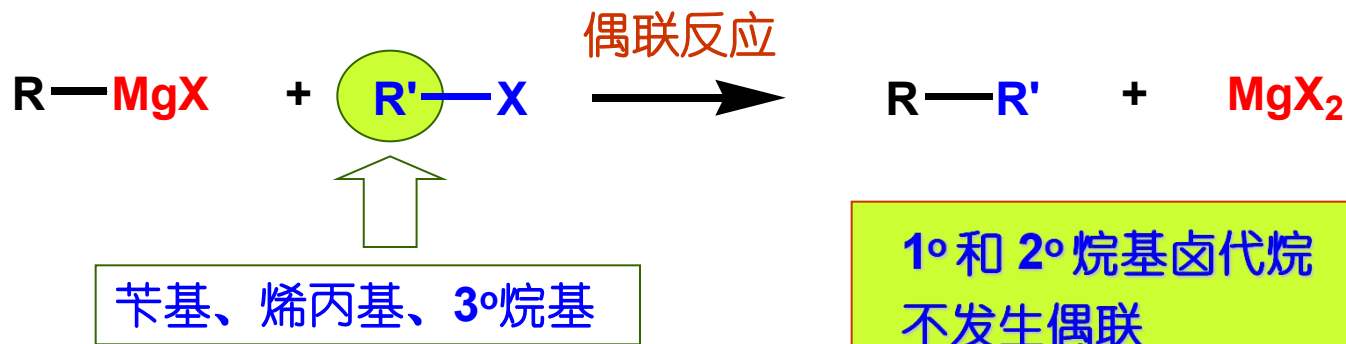


- 应用：通过Grignard试剂制备氘代化合物或还原卤代烷至烷烃



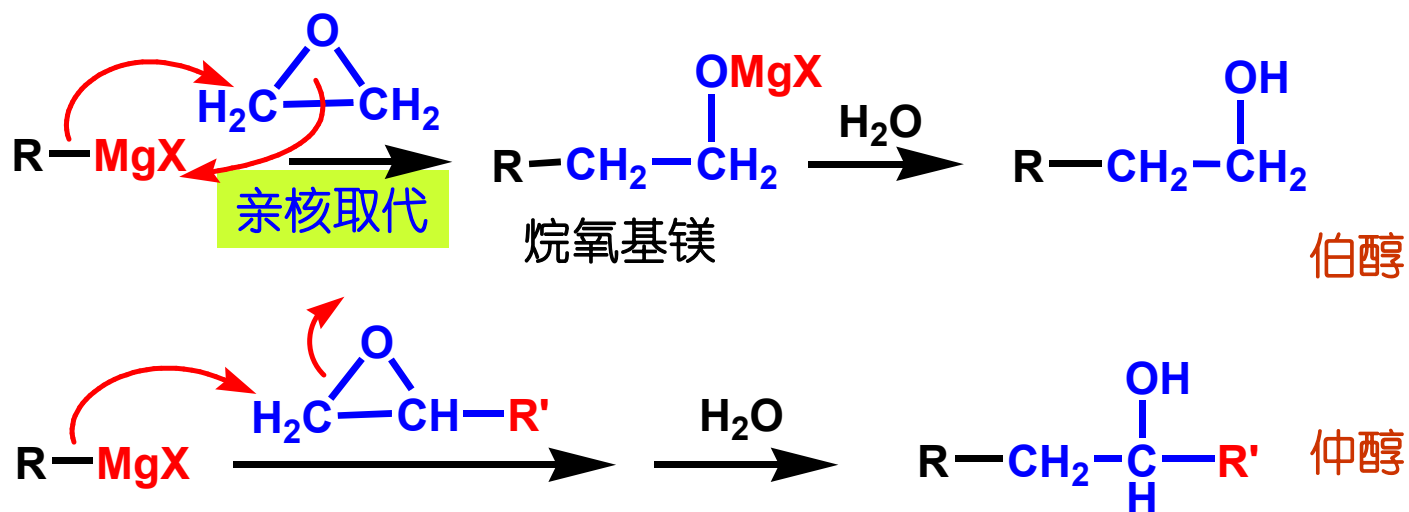
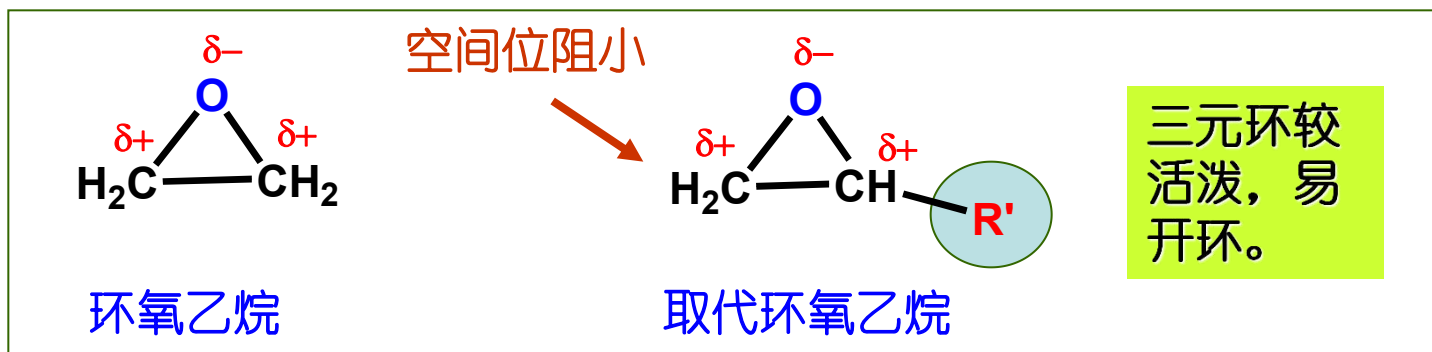
● Grignard 作为亲核试剂

➤ 与卤代烷的亲核取代



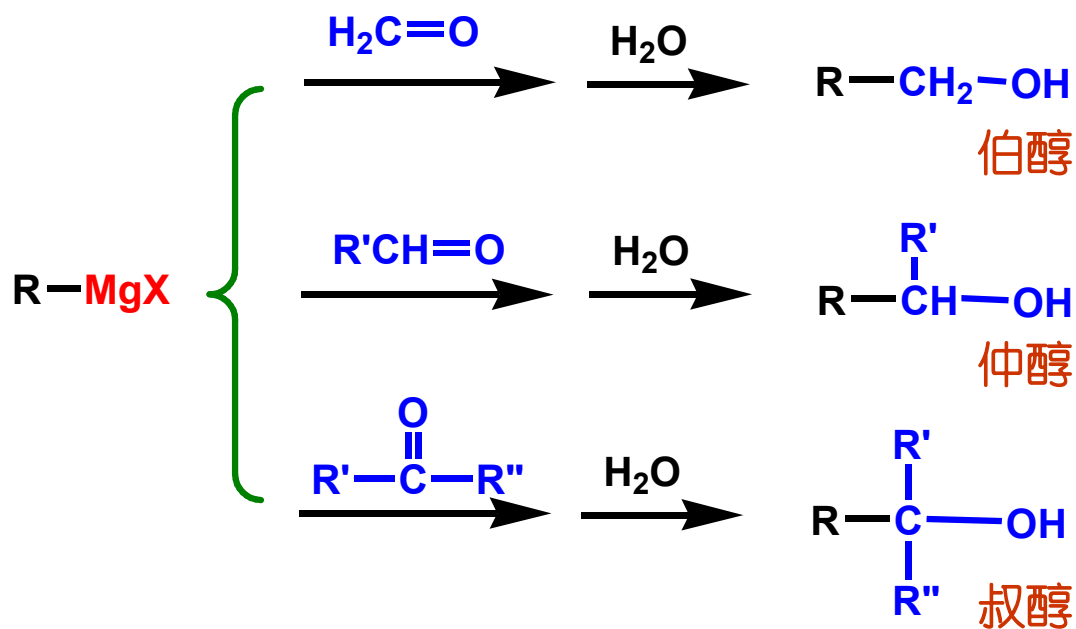
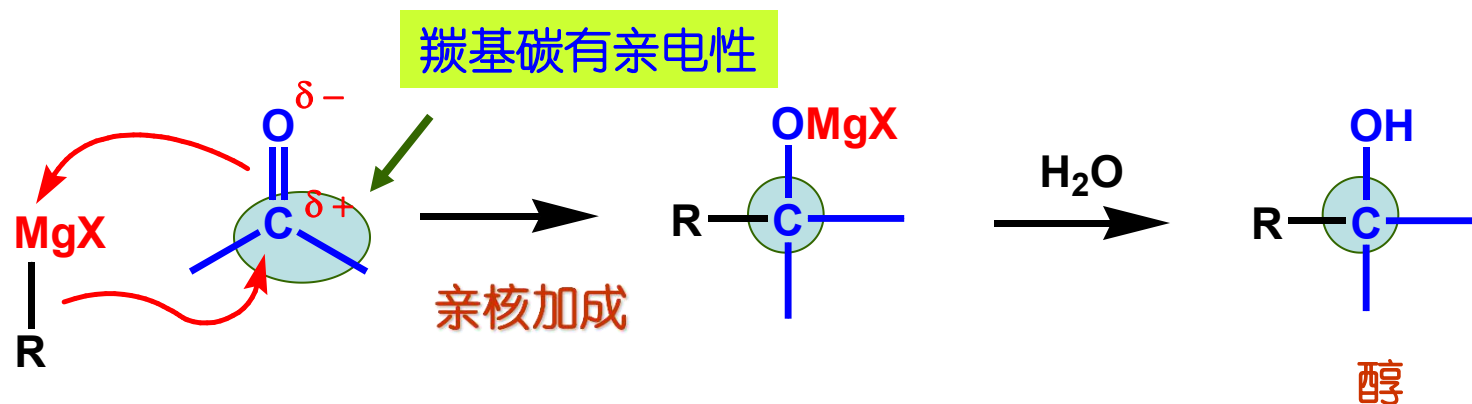
提示：制备活泼卤代烷的Grignard试剂时，应采用低温和稀溶液反应，以防偶联发生。

➤ 与环氧乙烷衍生物的反应



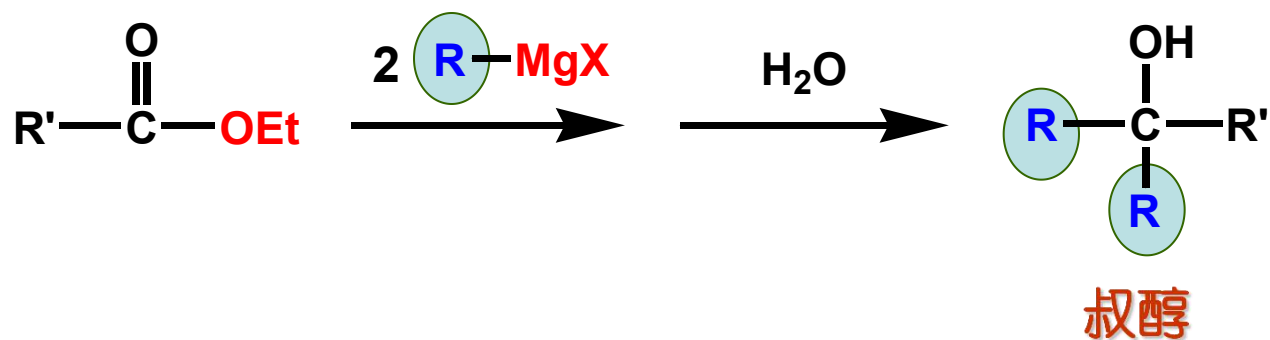
提示：合成上用于制备比卤代烷多2个碳的醇类化合物

➤ 与醛酮的亲核加成反应（了解）

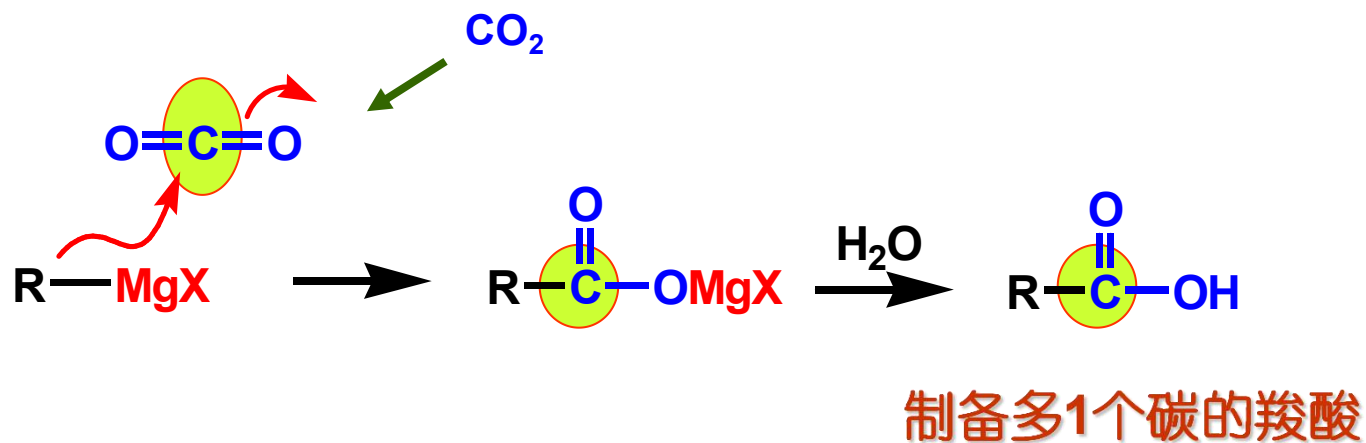


提示：合成
上用于制备
醇类化合物。

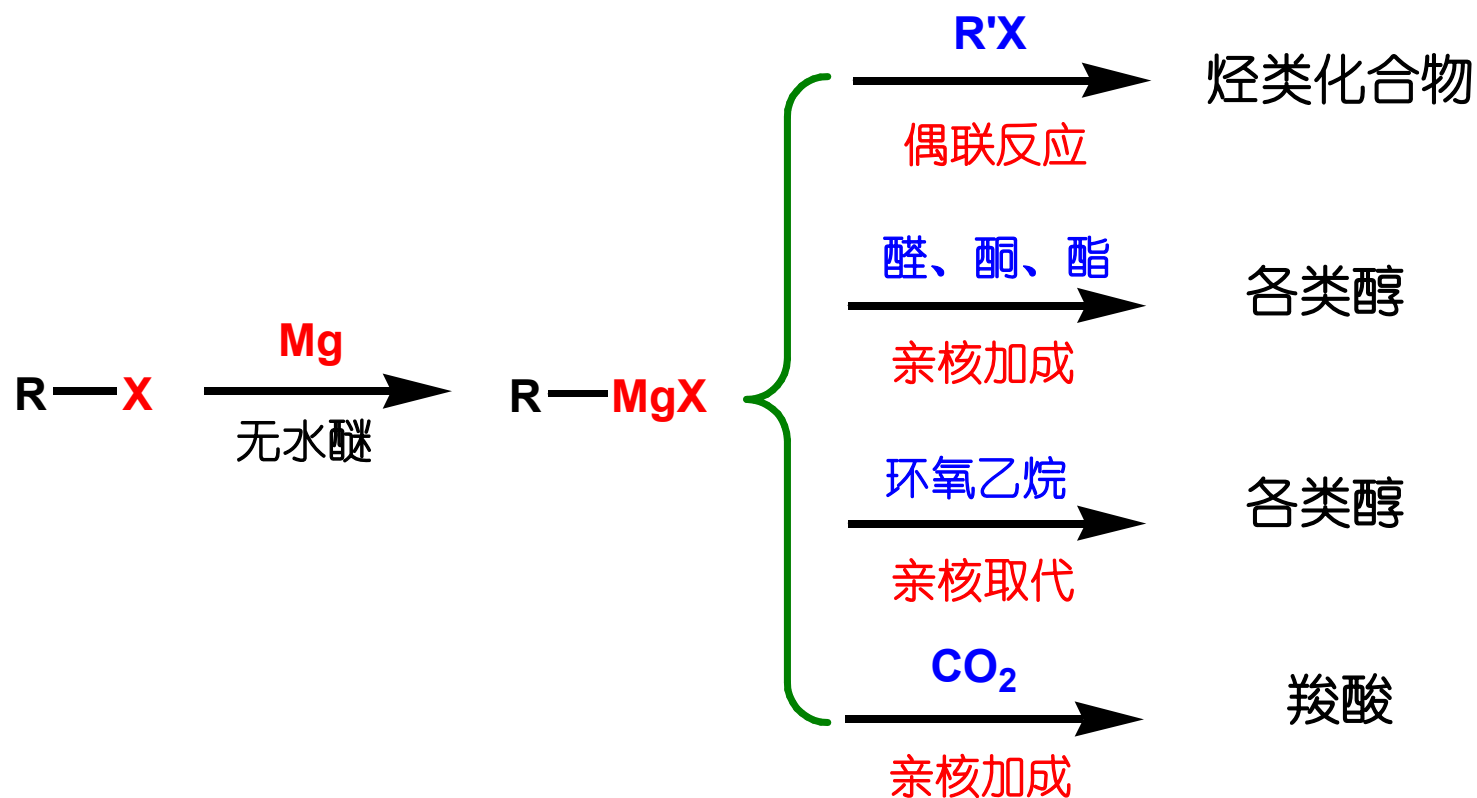
➤ 与酯类加成 (了解)



➤ 与CO₂加成 (掌握)



Grignard 试剂在合成中应用小结



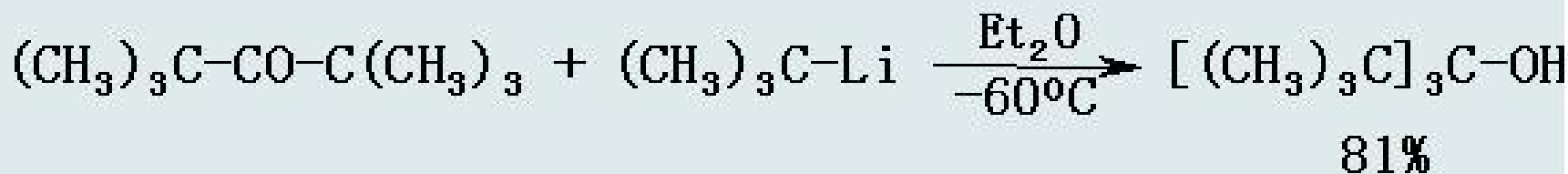
4. 有机锂的主要性质



烷基锂的化学活性高于Grignard试剂，易于被空气氧化，遇水、酸、醇、氨等含活泼氢的化合物则分解，因此在制备和使用时，通常在水无氧条件下，使用惰性气体保护，所用溶剂必须特别干燥。



R-Li活泼，亲核性能强，体积小

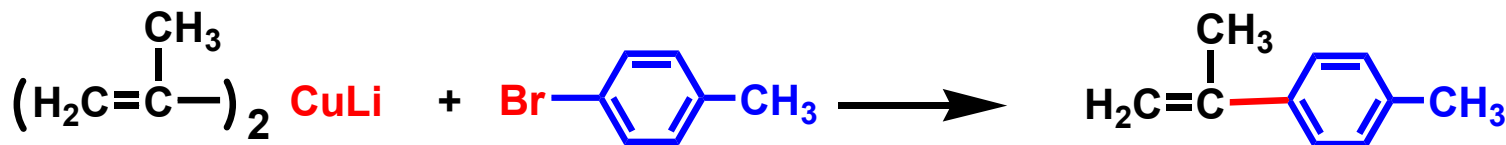
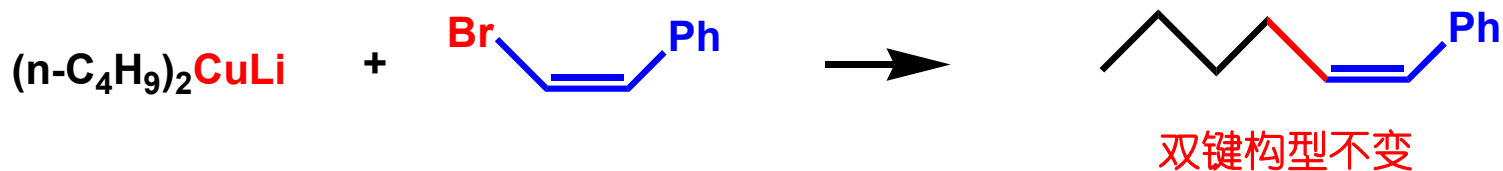


5. 二烷基铜锂的主要性质



Corey – House 烷烃合成法

例：

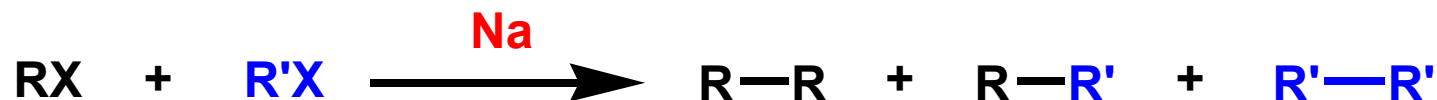


➤ 对比: Wurtz反应 (1885)



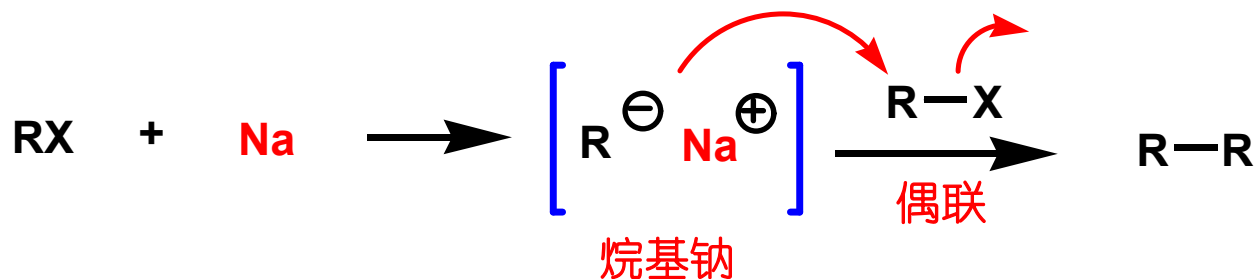
对称烷烃

• 混合卤代烃的反应产物复杂



Wurtz反应只能制备对称烷烃，不同卤代烷反应生成混合产物

✓ Wurtz反应中间体可能是烷基钠

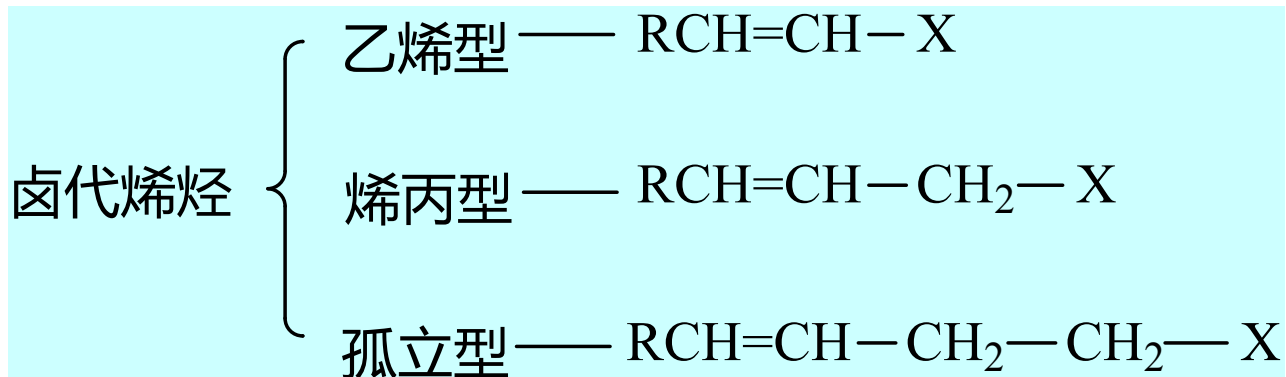


不饱和卤代烃的化学性质

I. 卤代烯烃

一. 卤代烯烃的分类

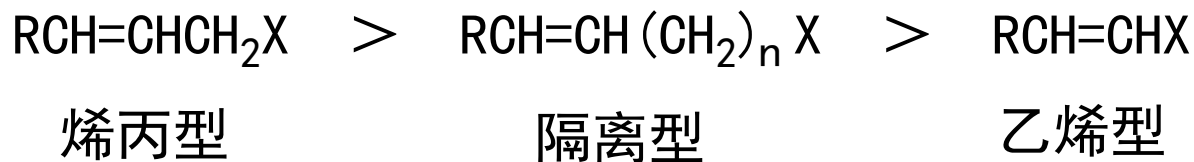
按照X与不饱和碳的相对位置，卤代烯烃可分为三类：



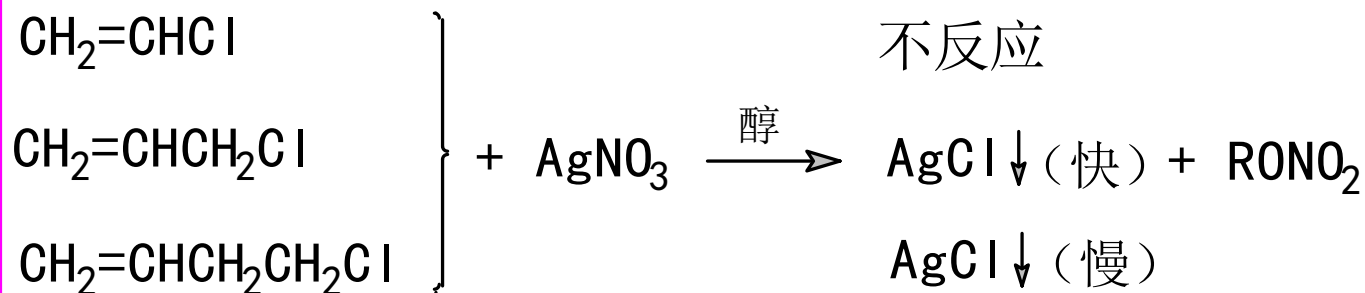
例：	$\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	既是乙烯型卤代烯烃，
	1,3-二氯丙烯	又是烯丙型卤代烯烃

双键位置对卤原子活泼性的影响

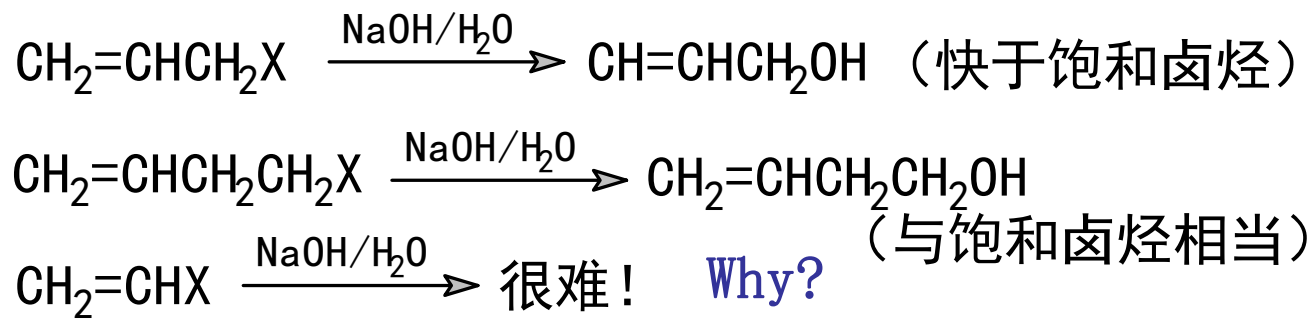
X与C=C的相对位置不同，化学性质大为不同。卤原子活泼性顺序为：



例1:

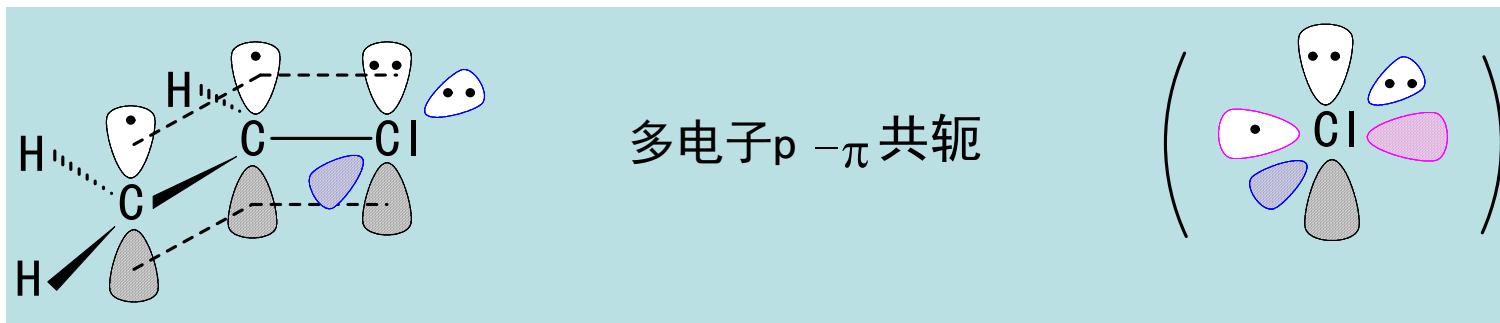


例2:

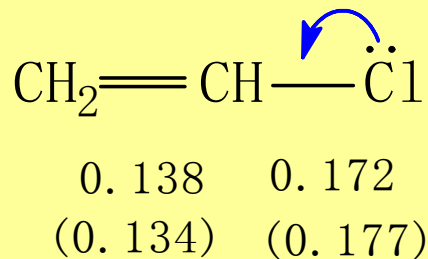


(1) 乙烯型卤代烃

以氯乙烯为例：



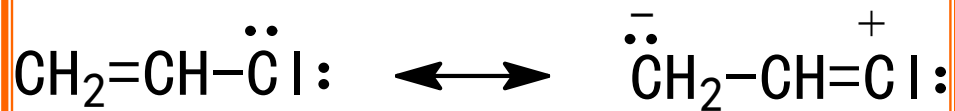
共轭结果：



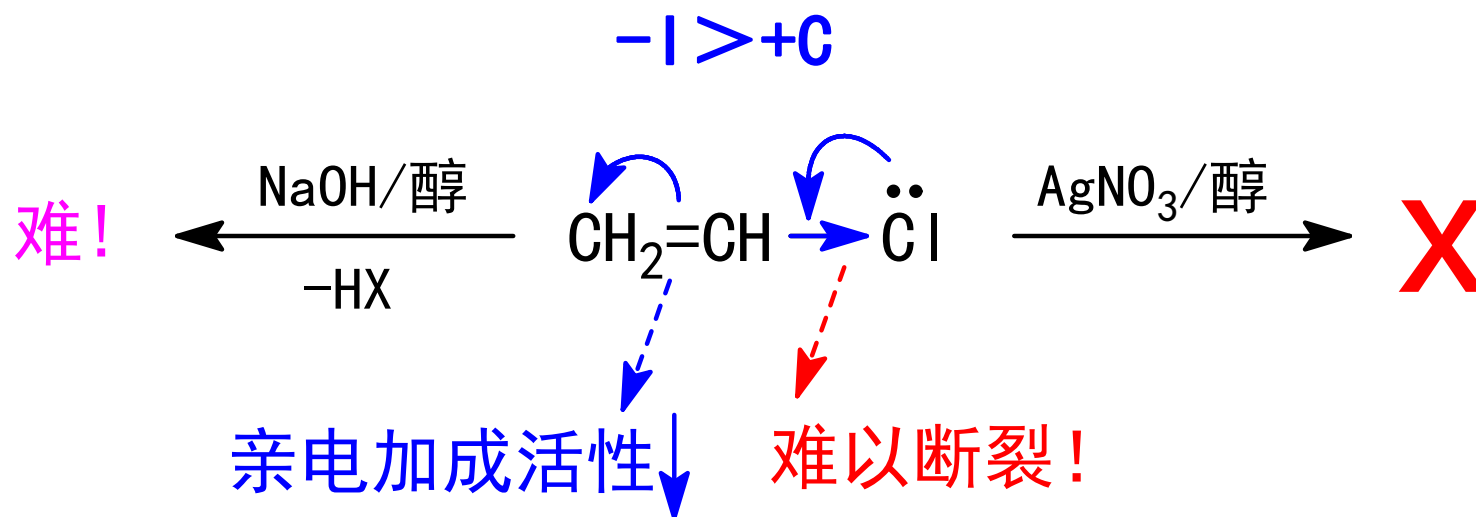
离域，键长平均化。

CCl键缩短稳定性

CCl键增强！



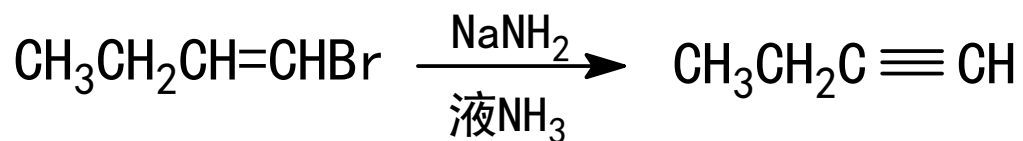
乙烯型卤代烯烃的化学性质：难取代，难消除。



乙烯型卤代烯烃中卤原子的不活泼性是相对的，在一定条件下，也可发生反应：



条件苛刻



氯乙烯分子中的双键的性质仍然保留，可发生加成和聚合反应：

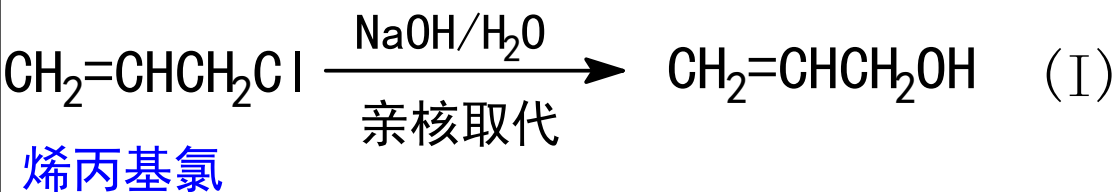


可制：

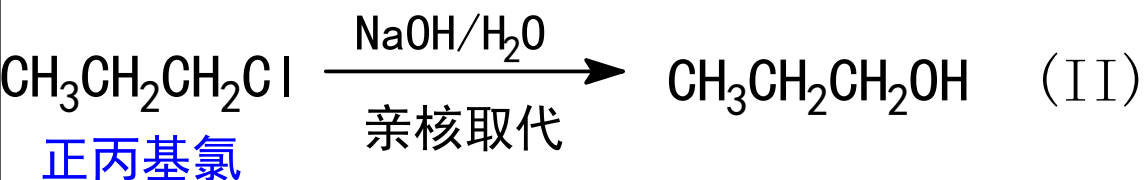
塑料制品、管材、薄膜、合成纤维、
喷漆、胶粘剂、鞋面材料等

(2) 烯丙型卤代烃

烯丙型卤代烃中的C-X键易断。 例：



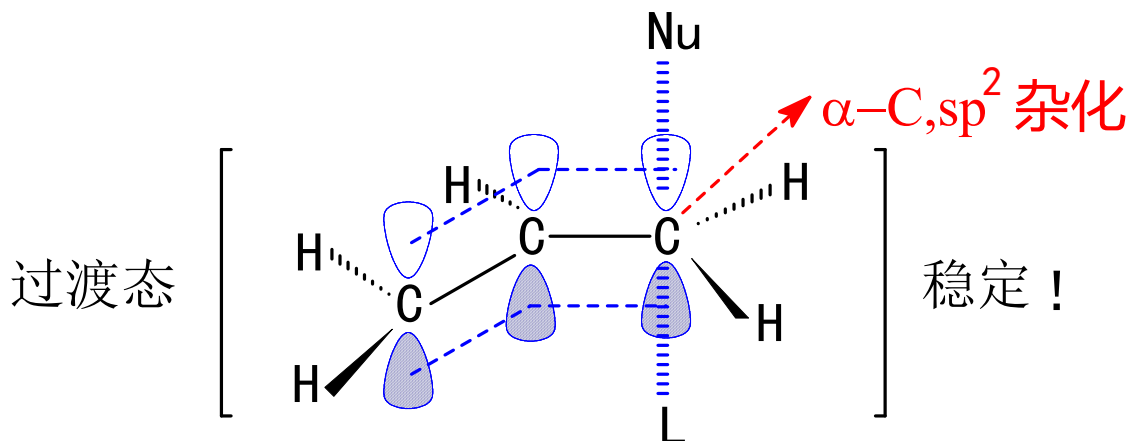
反应速度：(I)比(II)快80倍



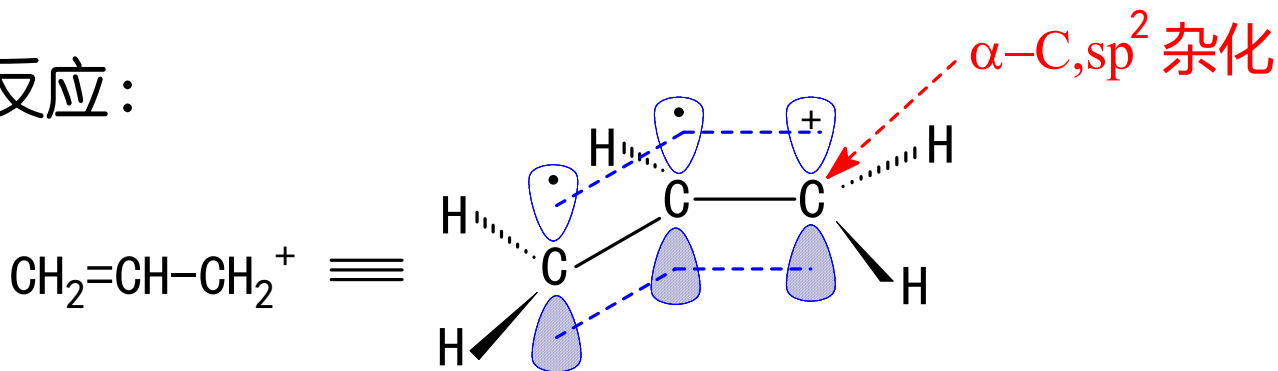
烯丙型卤代烃的特殊活泼性是由于亲核取代反应的中间体或过渡态稳定。

对于双分子反应:

过渡态中心碳原子与邻位的 π 键有共轭稳定作用, 有利于降低活化能, 使反应迅速完成。



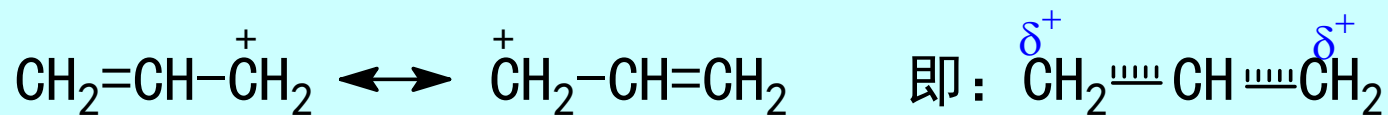
对于单分子反应:



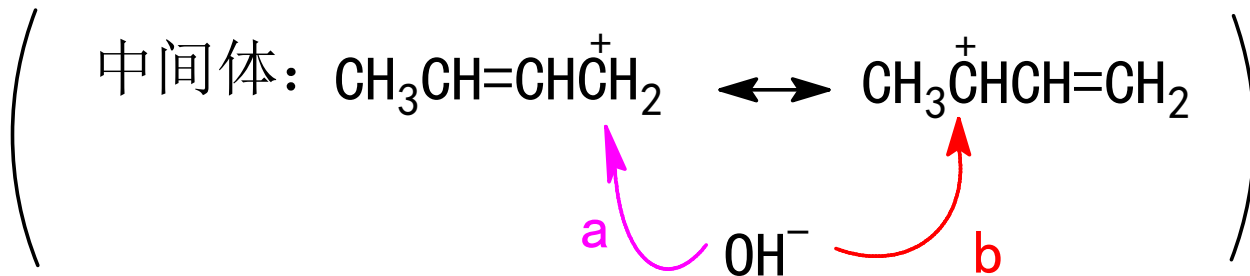
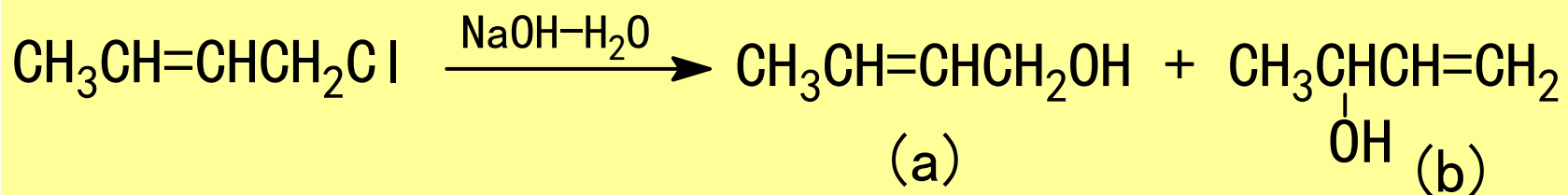
缺电子 $p-\pi$ 共轭, $\alpha\text{-C}$ 上正电荷得以分散、离域, 体系能量↓

生成的中间体碳正离子存在着 $p-\pi$ 共轭体系而有相当好的稳定性, 容易生成。

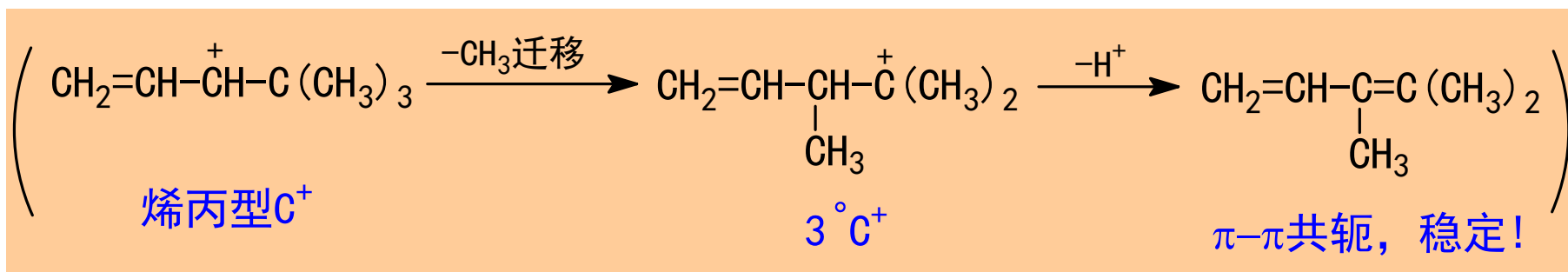
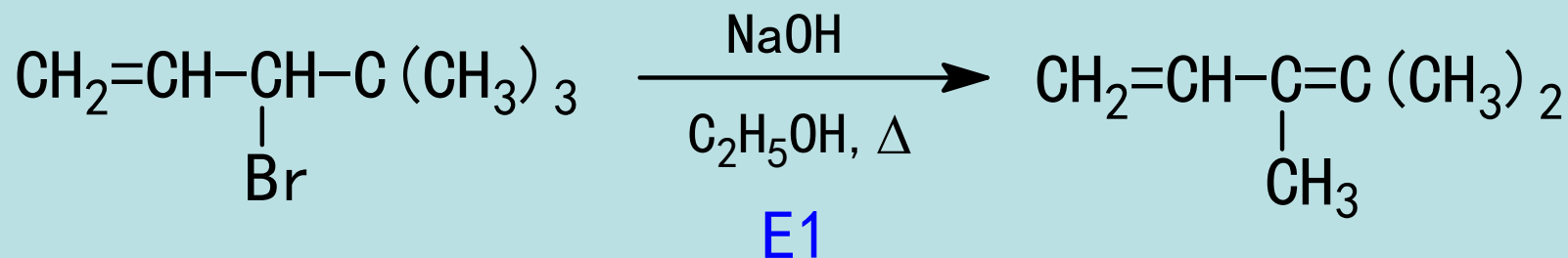
用共振论的观点：



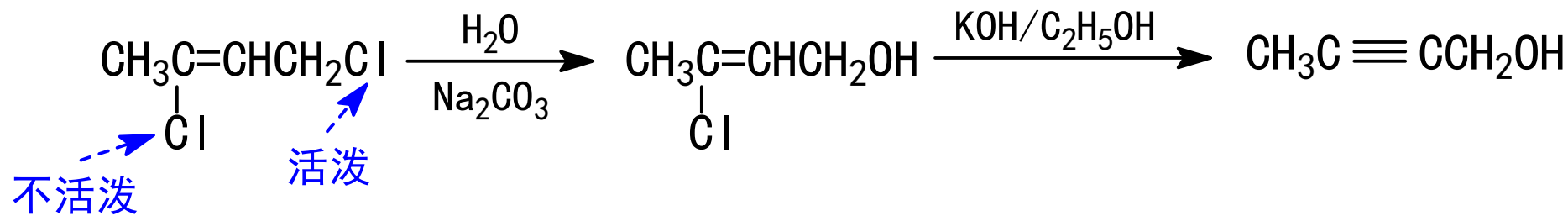
例1：



例2:

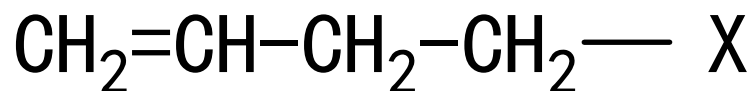


例3:



(3) 隔离型卤代烃

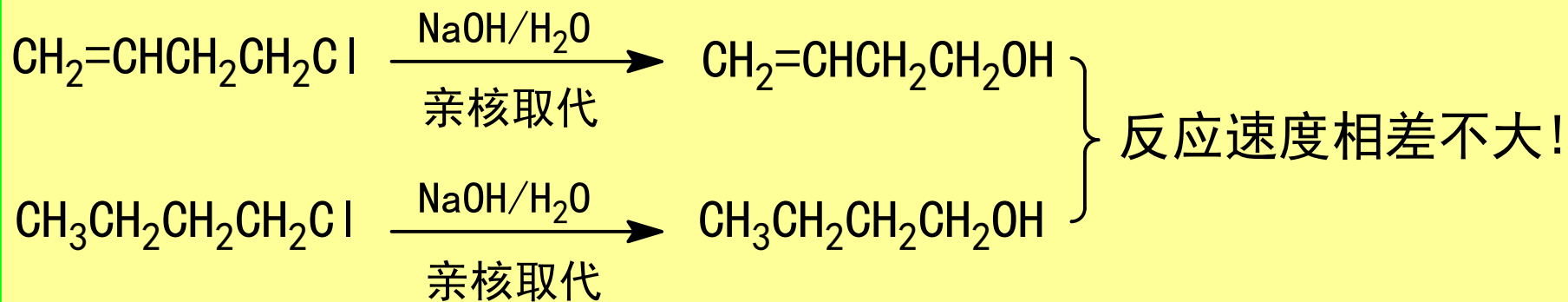
相距较远
影响很小



普通C=C的性质

普通C-X的性质

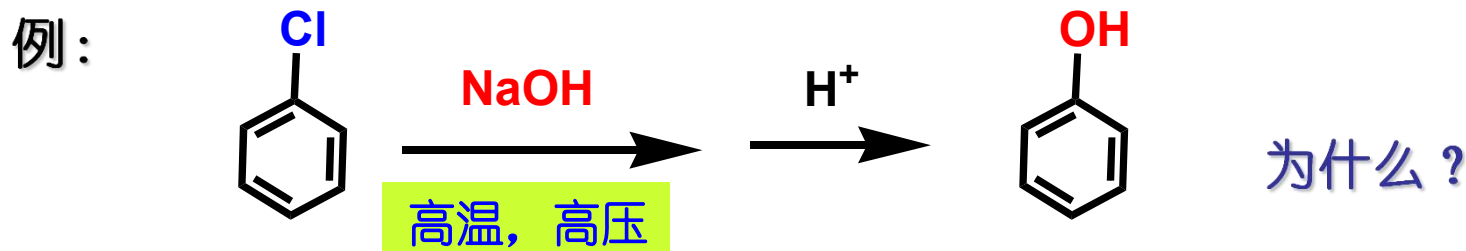
例：



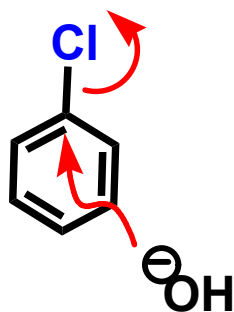
II. 卤苯

芳环上的亲核取代反应 I —— 加成 - 消除机理

➤ 一般条件下芳环上的亲核取代较难发生

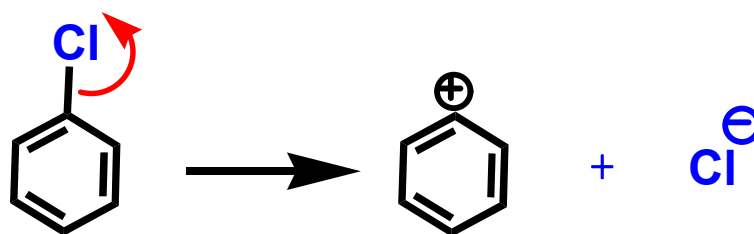


S_N2 过程



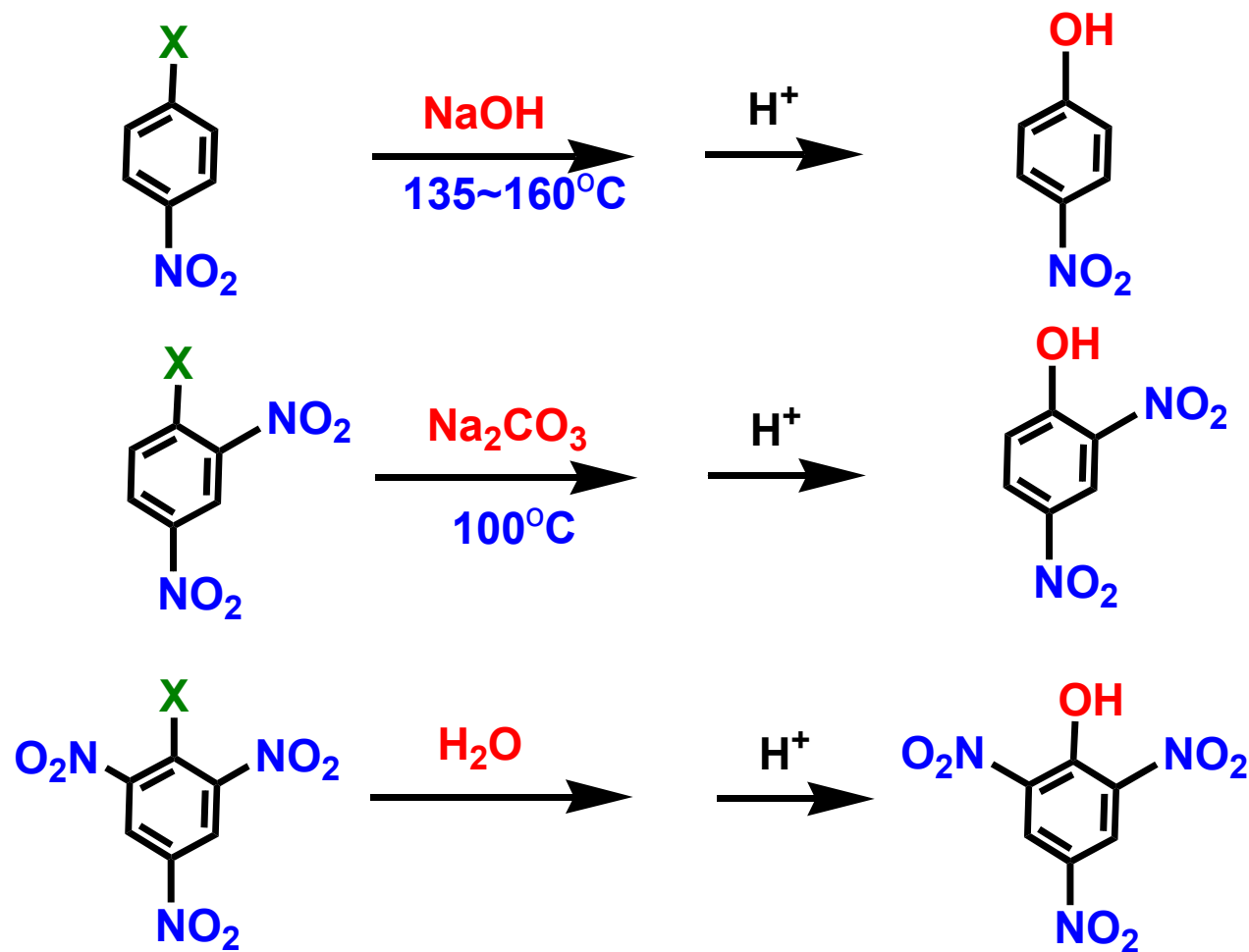
无法翻转

S_N1 过程



$C(sp^2) - Cl$ 不易断裂

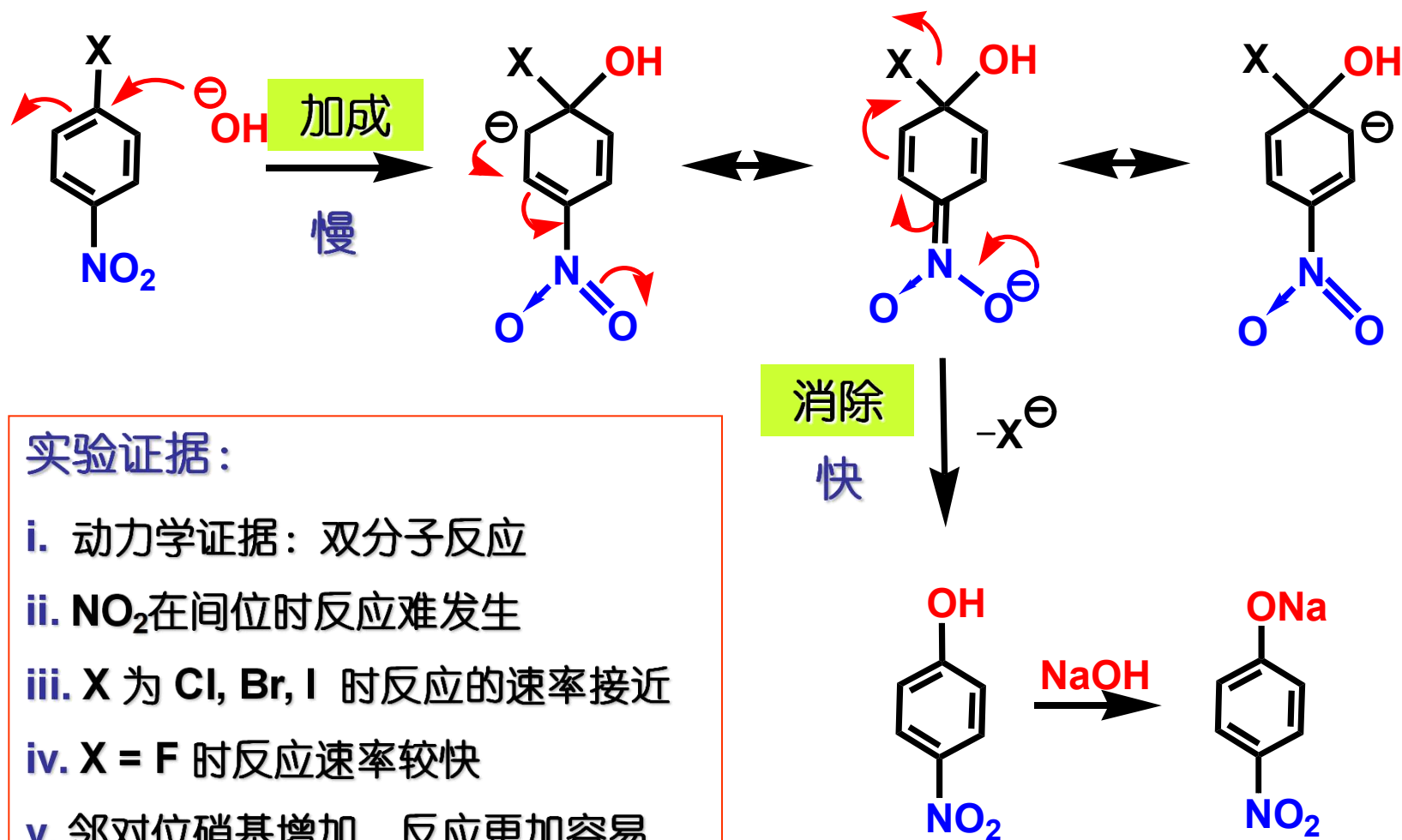
■ 含硝基芳香卤代物的取代



➤ 邻或对位硝基可促进取代进行

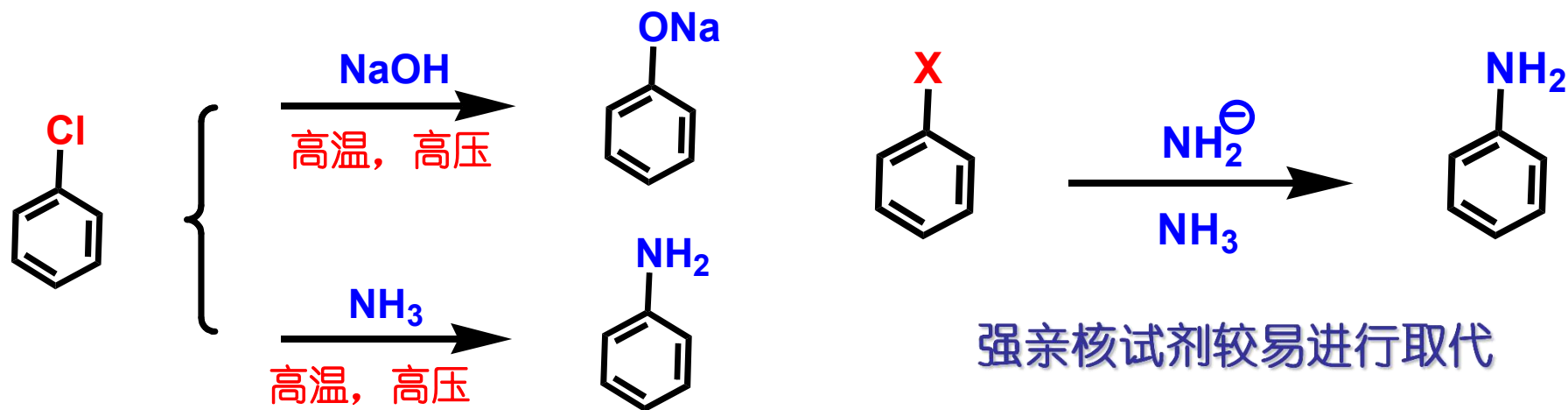
➤ 硝基数目多，取代更加容易

■ 取代反应的机理 —— 加成-消除机理



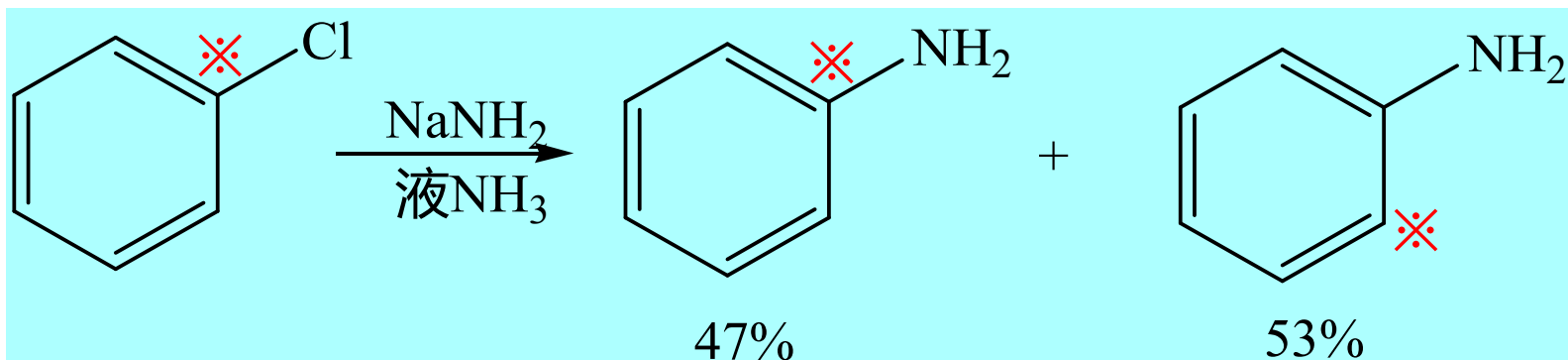
芳环上的亲核取代反应 II —— 苯炔机理

➤ 两种不同的反应情况



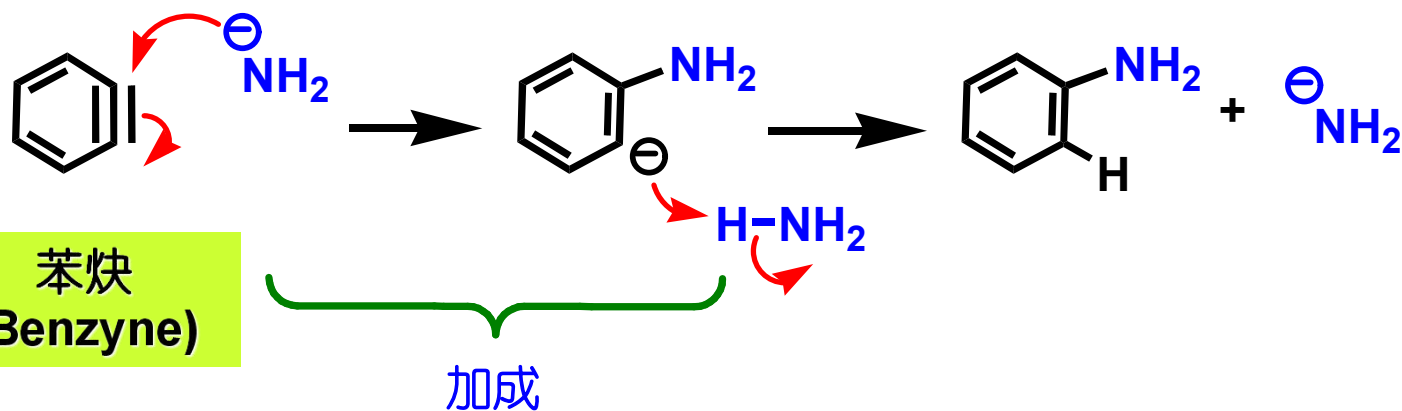
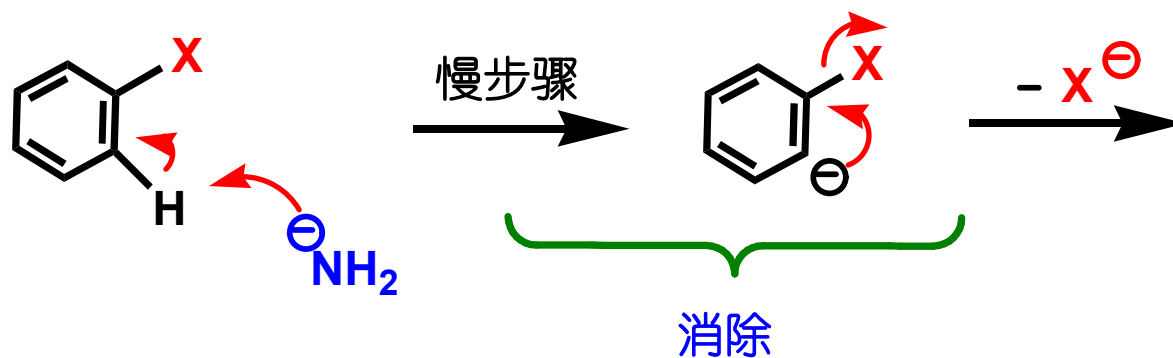
强亲核试剂较易进行取代

一般性亲核能力的亲核试剂在常温常压不反应

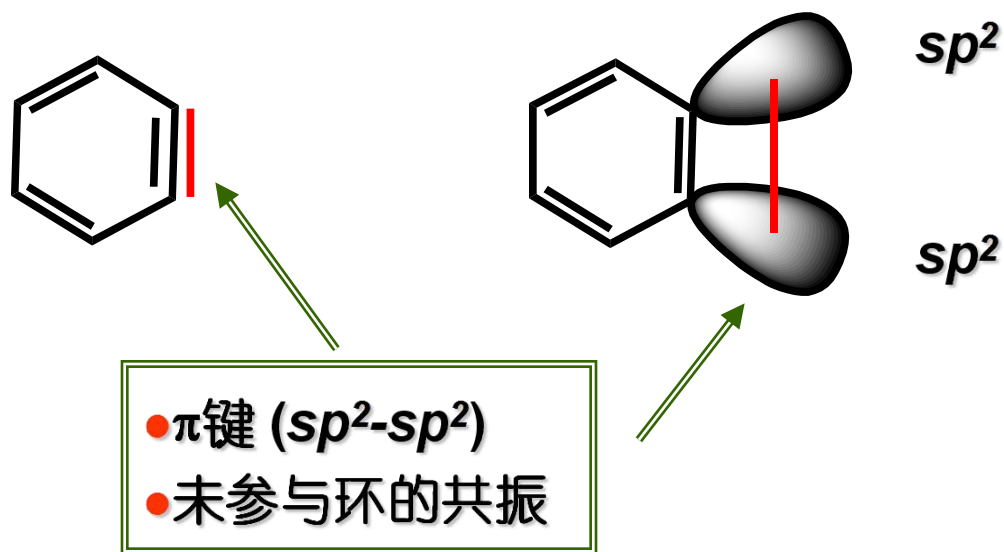


机理？

■ 苯炔机理（消除－加成机理）



■ 苯炔的结构

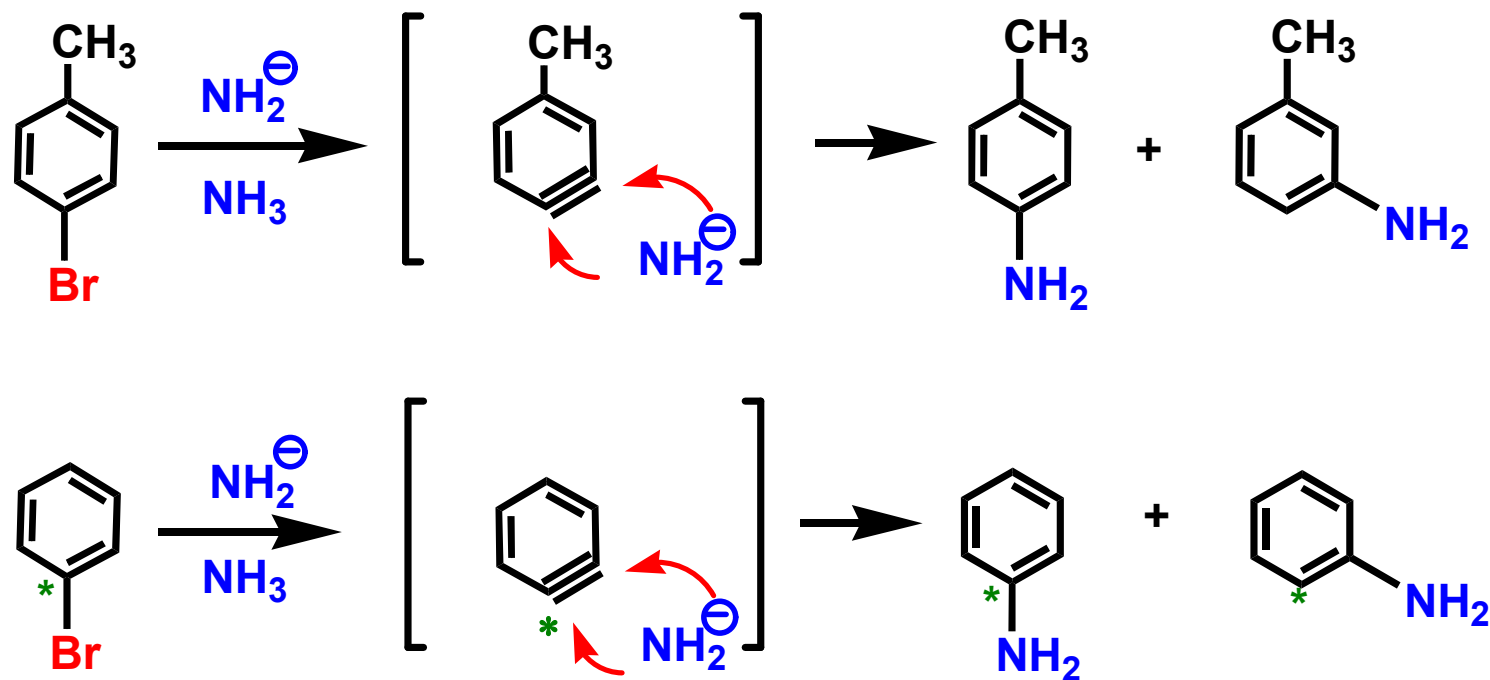


■ 苯炔的性质：

活泼、易反应（不能分离、可捕获）

■ 苯炔机理的实验证据：

(i) 环上有标记时生成两种产物

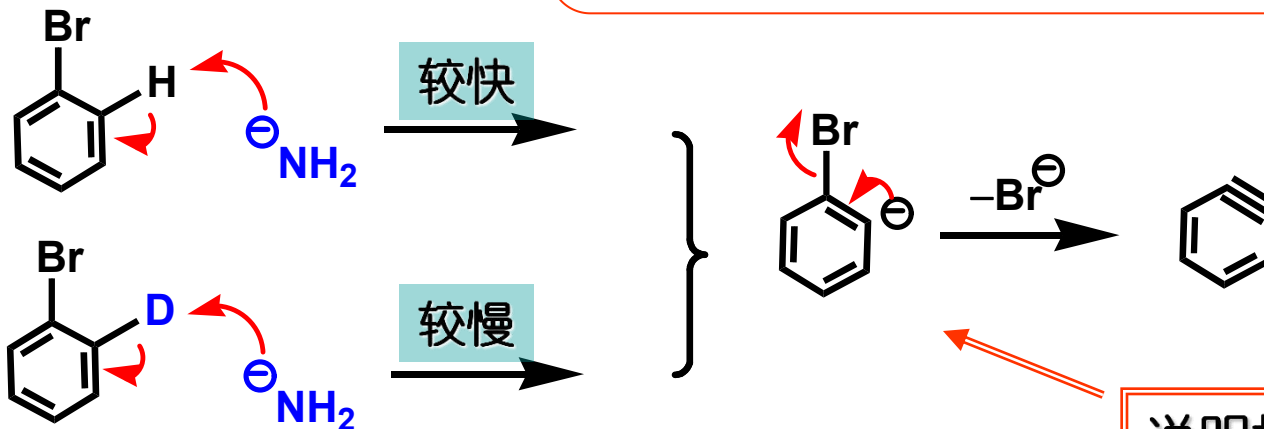
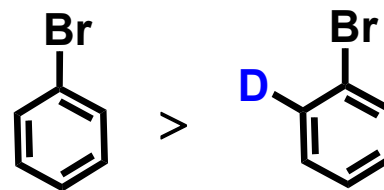


如果通过其它机理，产物可能有什么不同？

(ii) 同位素效应

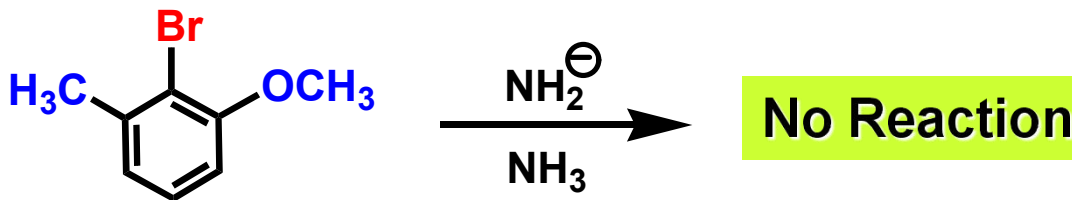
取代反应速率:

同位素效应

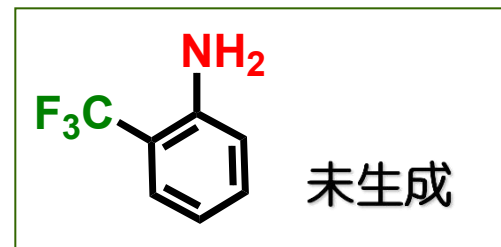
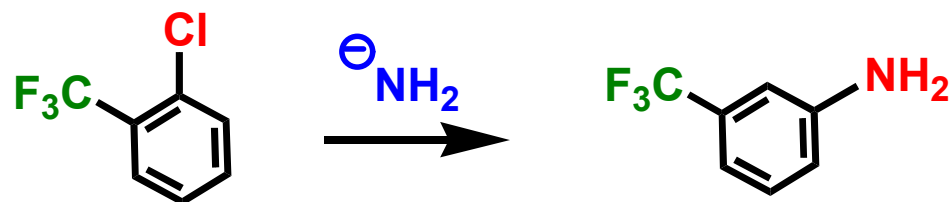


说明机理中可能有夺氢步骤

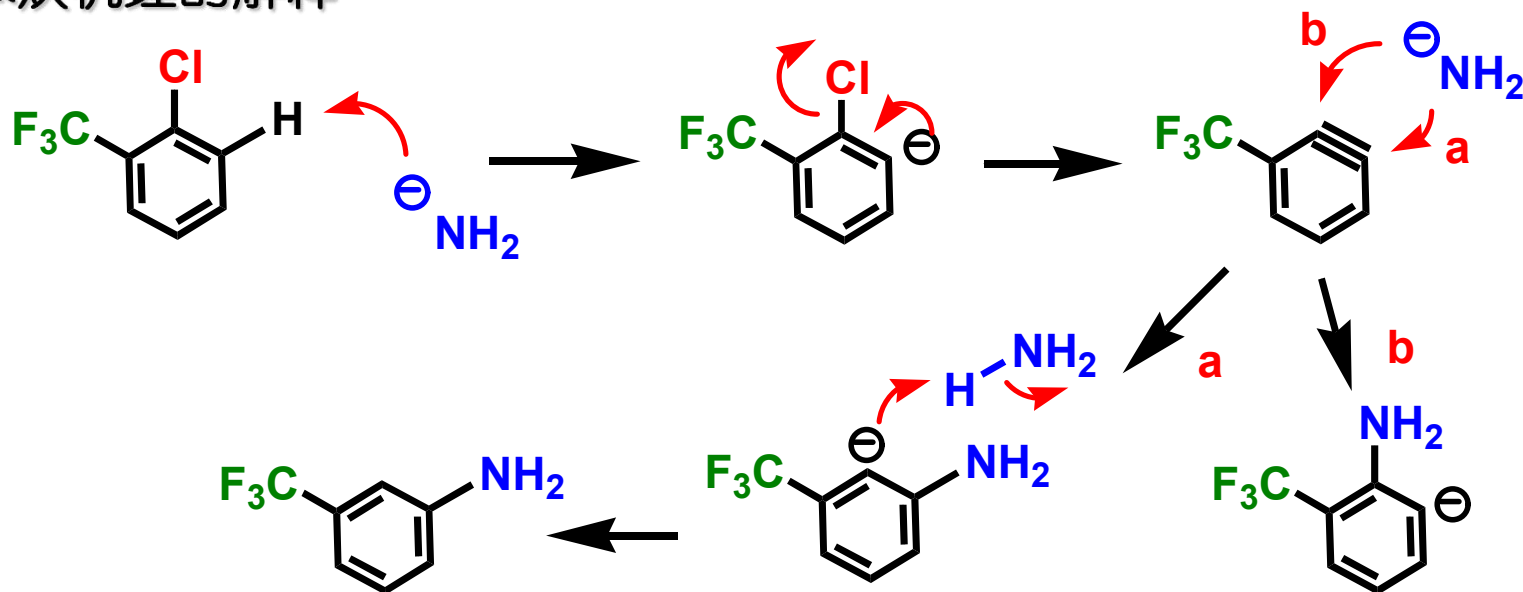
(iii) 离去基团X的邻位无 α 氢时，反应不发生



(iv) 环上有强吸电子基时，产物单一



苯炔机理的解释



说明了什么？

较稳定

不稳定

本次课小结：

- 卤代烃与金属的反应
- 有机金属化合物的类型及制法
- Grignard试剂的制备，Grignard试剂的一些主要反应及其在合成上的应用
- 二烷基铜锂试剂的一些主要反应及应用
- 不饱和卤代烃的化学性质

作业：P 269页

8-2 (2) (3) (4) (7) (8) (12); 8-3 (1) (5) (6) (7) (9); 8-6 (1); 8-7(3);
8-8 (2); 8-12 (1); 8-13 (1) (3); 8-14 (1) (3); 8-18.