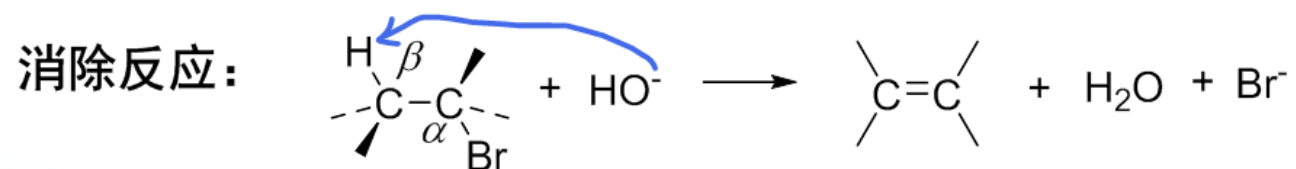
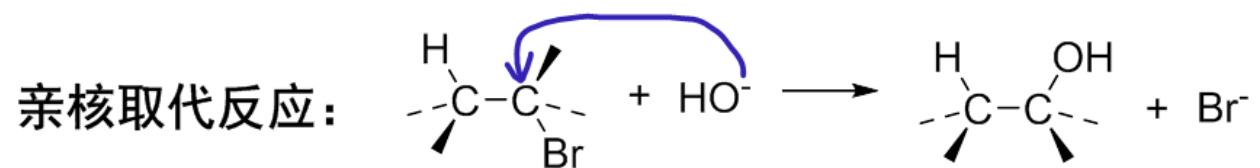


前期回顾



(1) 双分子消除 (E2) 反应 —— 反式 β -氢消除, 优先生成取代多的烯烃。

(2) 单分子消除 (E1) 反应 —— 常常发生重排反应

8. 卤代烃

8.5 卤代烃的消除反应

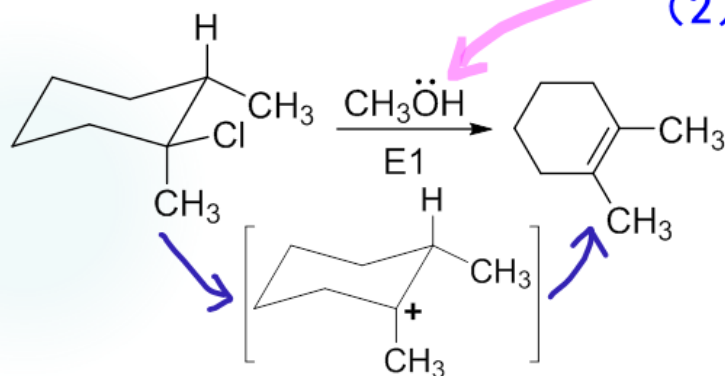
(3) 影响消除反应的因素

1、烷基结构

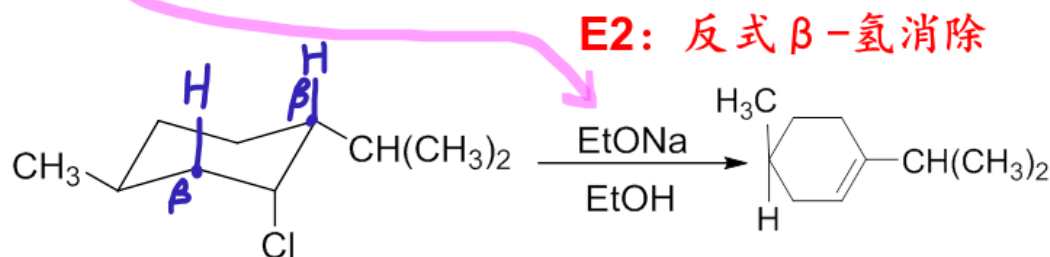
相对反应活性：烯丙型/苄基型卤代烃 > 叔卤代烃 > 仲卤代烃 > 伯卤代烃

叔卤代烃：(1) 弱碱——E1，先生成稳定的叔碳正离子；

(2) 强碱——E2， β -H个数多，易于强碱反应。



E1: (1) 首先考虑 ^+C 的生成以及是否重排？
(2) 然后考虑生成取代基多的烯烃



E2: 反式 β -氢消除

E2: (1) 首先考虑哪个 β -碳上H与Cl处于反位？
(2) 然后考虑生成取代基多的烯烃

8. 卤代烃

8.5 卤代烃的消除反应

2、卤原子

相对反应活性：碘代烃 > 溴代烃 > 氯代烃

3、碱性

碱性对E1反应影响较小。碱性越强、浓度越大，越有利于E2反应。

4、溶剂

增加溶剂的极性将更利于碳正离子的生成，从而促进E1反应的进行。

E2反应的过渡态的电荷相对比较分散，溶剂的极性对E2反应相对影响较小。

小结：

高浓度的强碱有利于E2反应，而较低浓度的弱碱有利于E1反应。

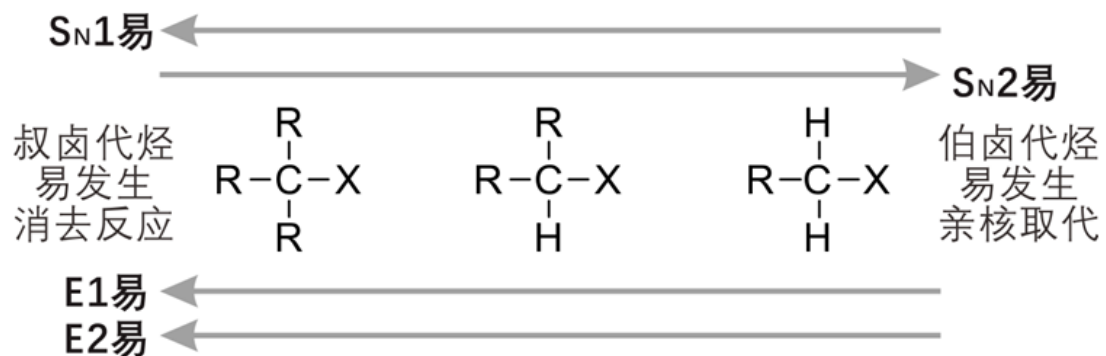
强极性溶剂有利于E1反应，弱极性溶剂有利于E2反应。改变反应条件，可使某种卤代烃的消除由一种机理转向另一种机理。

8. 卤代烃

8.5 卤代烃的消除反应

8.5.3. 亲核取代与消除反应的竞争

(1) 卤代烃烷基结构和进攻试剂



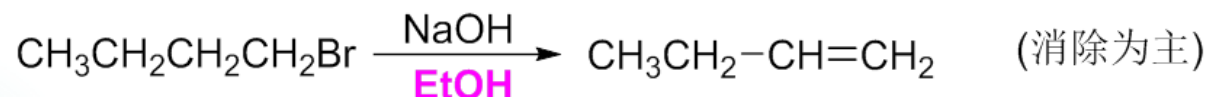
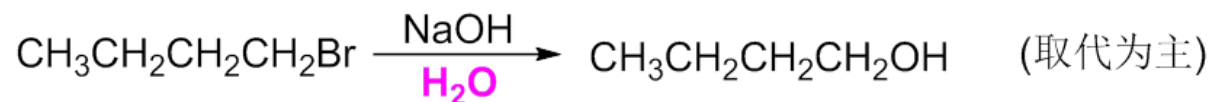
一般地，伯卤代烃容易进行 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应，叔卤代烃则较容易进行消除反应。

8. 卤代烃

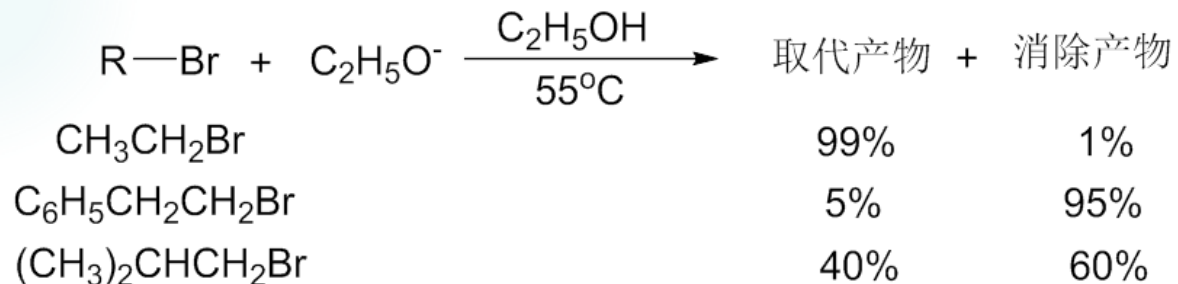
8.5 卤代烃的消除反应

伯卤代烃：

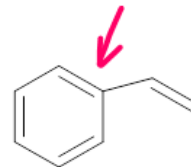
倾向于发生 S_N2 反应；只有在强碱、大体积的碱条件下才以消除为主。



β 位上有活泼氢原子或 β -碳原子连有支链使消除倾向增大。



共轭也有利消除



8. 卤代烃

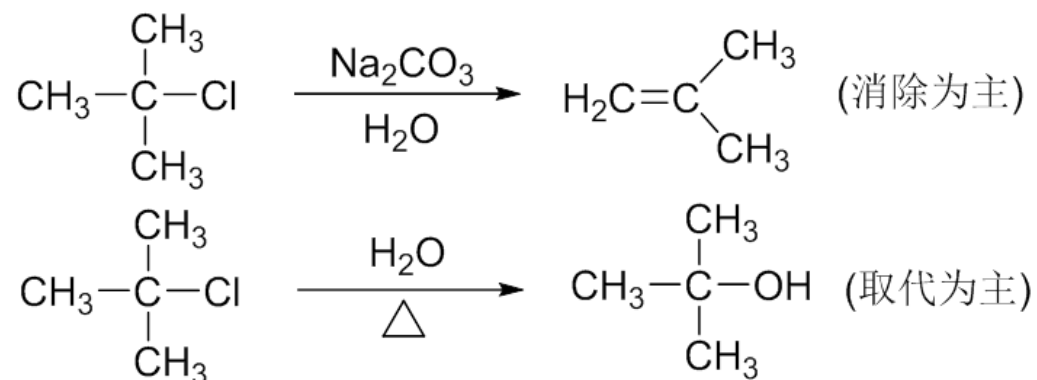
8.5 卤代烃的消除反应

仲卤代烃：

与弱碱性的亲核试剂在极性非质子性溶剂中容易发生 S_N2 反应；在强碱作用下，主要发生 $E2$ 消除反应；烯丙基和苄基仲卤代烃与弱碱性亲核试剂在极性质子化溶剂中则容易发生 S_N2 和 $E1$ 反应。

叔卤代烃：

倾向于发生消除反应。只有在纯水或乙醇中才能以 S_N1 取代为主。



8. 卤代烃

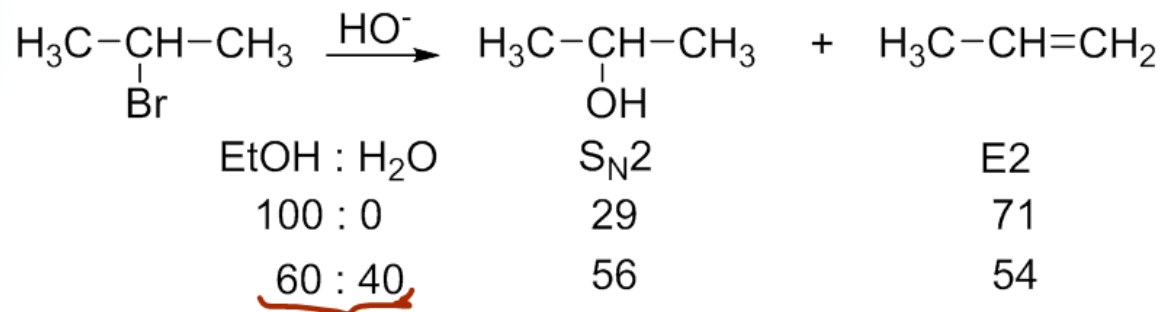
8.5 卤代烃的消除反应

(2) 试剂的碱性和亲核性

试剂的碱性越强，浓度越高，越有利于消除；反之，碱性较弱，浓度低有利于取代反应。强碱、且碱的体积大，有利于E2反应。

(3) 溶剂的极性

试剂的极性影响也主要表现在双分子反应中。极性较高的溶剂有利于S_N2反应，极性较低的溶剂有利于E2消除。



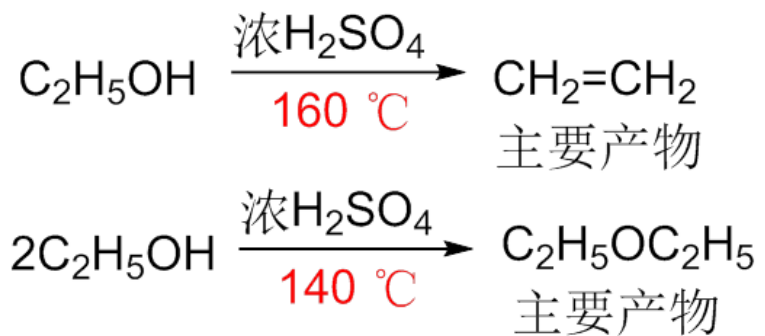
增加水的含量——增加溶剂极性

8. 卤代烃

8.5 卤代烃的消除反应

(4) 反应温度

升高温度对消除有利。虽然提高温度亦能使取代反应加快，但其影响程度没有消除反应那样大。所以提高反应温度将增加消除产物的比例。

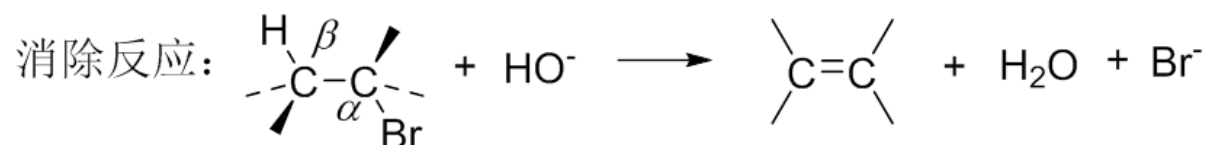
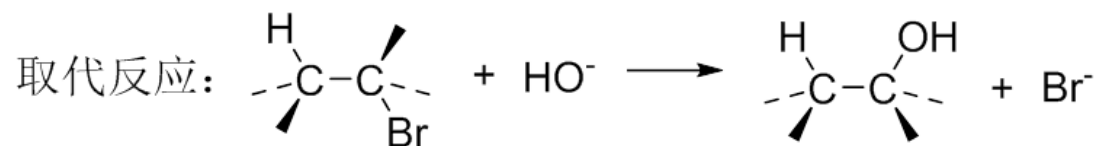


“消除反应需要断裂C-H键”

8. 卤代烃

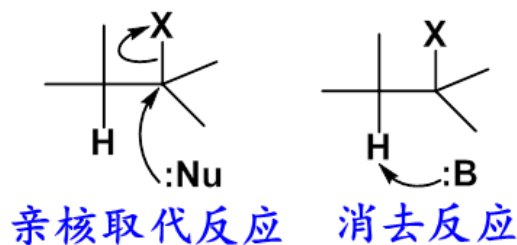
卤代烃的消除反应

小结:



亲核性

碱性

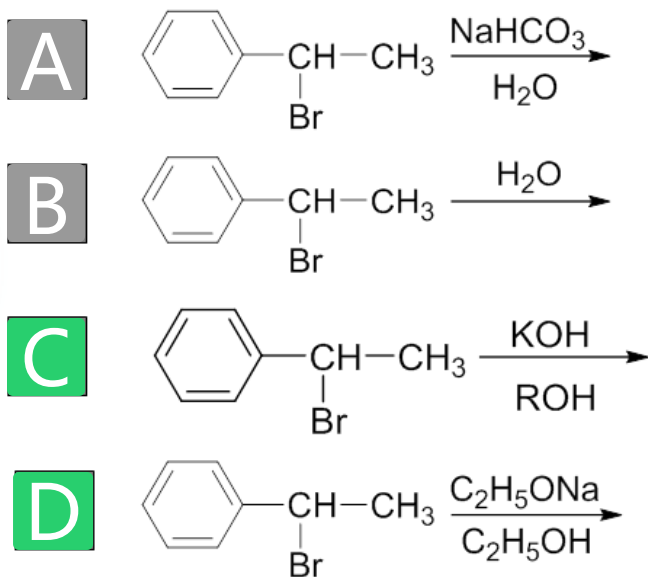


互相竞争的反应:

- (1) 伯卤代烃容易进行 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应;
- (2) 叔卤代烃则较容易进行消去反应:
 - (大体积)强碱——倾向于E2
 - (小体积)弱碱——倾向于E1

多选题 4分

下列反应中，主要产物为苯乙烯的是（ ）



8. 卤代烃

8.6 卤代烃的其他类型的反应

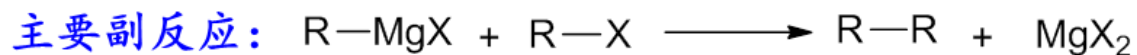
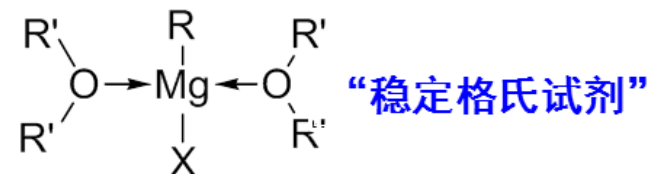
8.6.1. 卤代烃与金属的反应

(1) 与金属镁的反应：格利雅（Grignard）试剂，简称格氏试剂。



沸点低——反应温度低一点

沸点高——反应温度高一点



8. 卤代烃

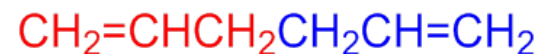
8.6 卤代烃的其他类型的反应

相对反应活性: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI} > \text{RF}$

烯丙基/苄基型卤代烃 > 叔卤代烃 > 仲卤代烃 > 伯卤代烃 > 卤代烯烃/芳烃



活性高的卤代烃要特别注意避免“自偶联”副反应



8. 卤代烃

8.6 卤代烃的其他类型的反应

格利雅试剂（简称格氏试剂）的应用：



F. A. Victor Grignard
1871-1935

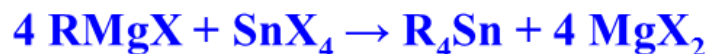
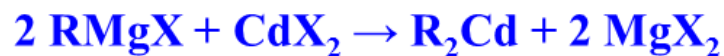
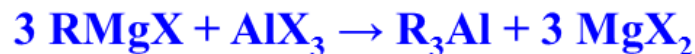
1912年诺贝尔化学奖



(1) 格氏试剂可与环氧乙烷、含羰基化合物、羧酸衍生物等化合物进行反应，在有机合成中具有重要的作用。



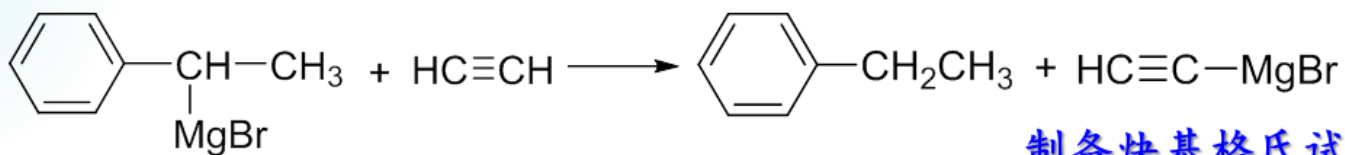
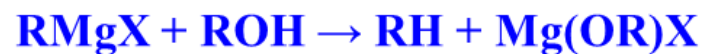
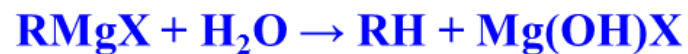
(2) 格氏试剂与还原电位低于镁的金属卤化物作用，合成其他有机金属化合物。



8. 卤代烃

8.6 卤代烃的其他类型的反应

格氏试剂遇活泼氢即分解，生成相应的烃，同时产生大量的热！



制备炔基格氏试剂

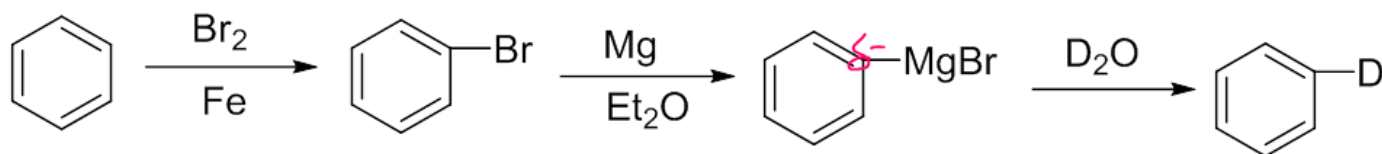
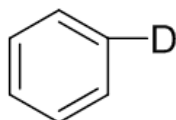
变废为宝



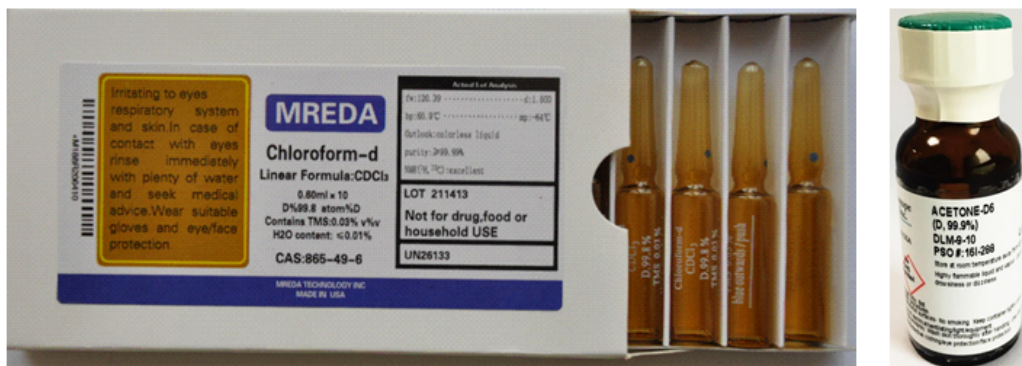
8. 卤代烃

8.6 卤代烃的其他类型的反应

练习：如何从苯制备



有机合成中，制备氘代试剂的一种重要方法。



多选题 4分

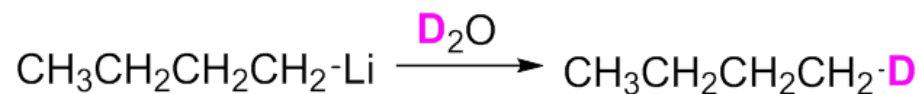
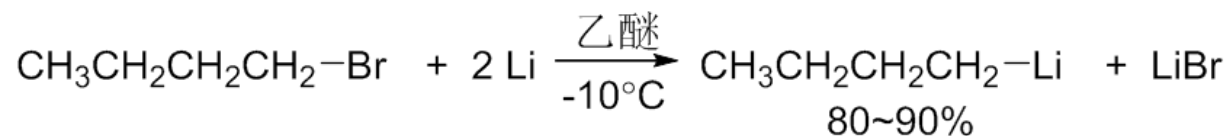
下列两步反应的主要产物: $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br} \xrightarrow[\text{无水 Et}_2\text{O}]{\text{Mg}} ? \xrightarrow{\text{D}_2\text{O}} ?$

- ☒ A $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{MgBr}$
- ☐ B $\text{ClMg}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{MgBr}$
- ☒ C $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3\text{D}-\text{D}$
- ☐ D $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OD}$
- ☐ E $\text{D}-\text{C}_6\text{H}_3\text{D}-\text{D}$

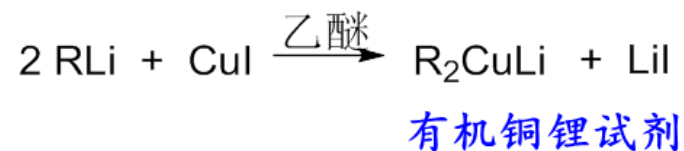
8. 卤代烃

8.6 卤代烃的其他类型的反应

(2) 与金属锂的反应：金属锂试剂



有机锂化合物的性质与格氏试剂很相似，并且反应性能更为活泼，遇水、醇、酸等立即分解。使用时必须在无水无氧的条件下进行操作。



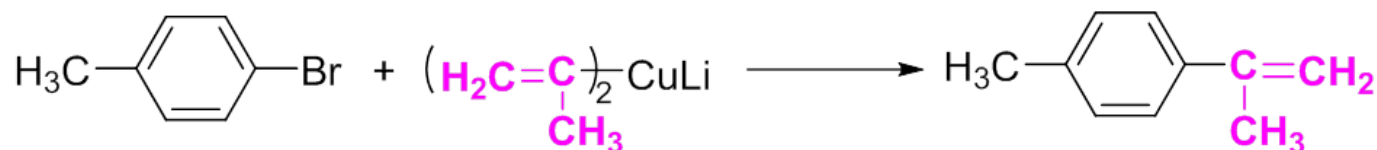
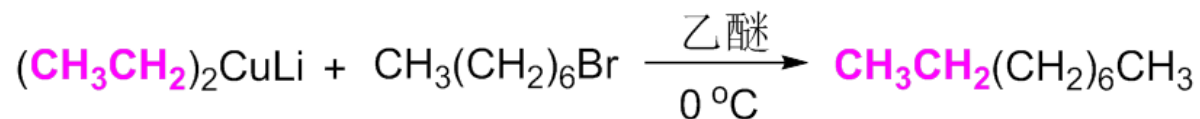
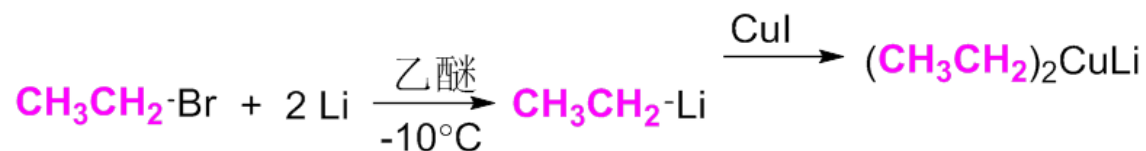
8. 卤代烃

8.6 卤代烃的其他类型的反应



E. J. Corey (1928-)

Corey-House反应：烃基铜锂与卤代烷反应生成烷烃

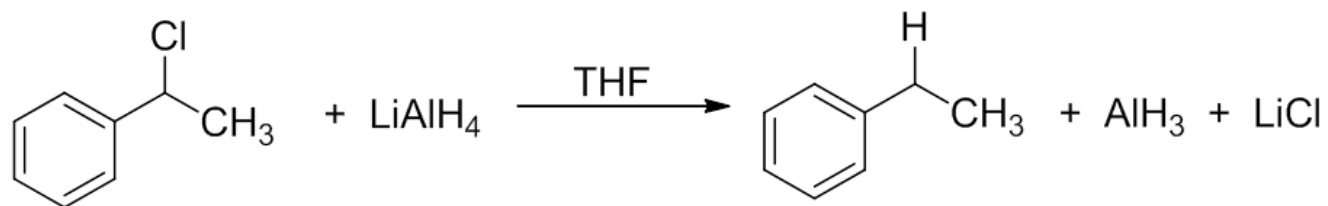


科利-豪斯反应是制备各种烃的一种重要方法。

8. 卤代烃

8.6 卤代烃的其他类型的反应

8.6.2 卤代烃的还原反应



LiAlH₄: 强的还原剂，遇水即分解，所有类型的卤代烃均可被还原，是制备烷烃的一种方法。

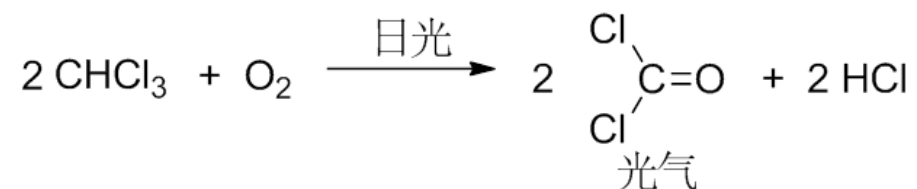
NaBH₄: 温和的还原剂，可在水溶液中使用，适用于仲卤代烃和叔卤代烃还原，而伯卤代烃不易被还原。

8. 卤代烃

8.7 重要的卤代烃

8.7.1. 氯仿 (三氯甲烷)

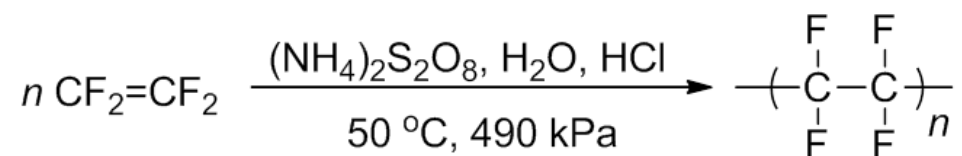
三氯甲烷 (trichloromethane)，俗名氯仿 (chloroform)，无色透明液体，沸点61.2℃，有特殊气味。纯品对光敏感，遇光照会与空气中的氧作用，逐渐分解而生成剧毒的光气 (碳酰氯) 和氯化氢。



氯仿是实验室常用的有机溶剂，它常由四氯化碳与氢气甲烷的催化高温反应制备。

8.7.6. 四氟乙烯

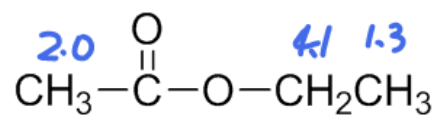
四氟乙烯有毒，主要用于生产使用温度范围广、化学稳定性高的聚四氟乙烯 (Polytetrafluoroethylene, Teflon, PTFE)



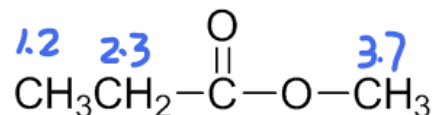
聚四氟乙烯是耐高低温，耐腐蚀，高润滑，无毒害，具有电绝缘性等优点的高分子聚合物，俗称塑料王。

前期回顾和作业点评

8. 化合物A和B，分子式均为 $C_4H_8O_2$ ，两者的红外光谱在 1735 cm^{-1} 附近都有强吸收，它们的 1H NMR谱数据如下：化合物A： $\delta 1.3$ (t, 3H), $\delta 2.0$ (s, 3H), $\delta 4.1$ (q, 2H)。化合物B： $\delta 1.2$ (t, 3H), $\delta 2.3$ (q, 2H), $\delta 3.7$ (s, 3H)。试推测出化合物A和B的结构。



A



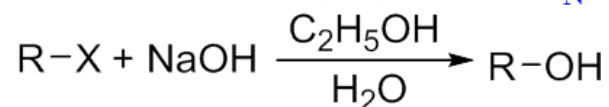
B

拉电子能力： $O > C=O$

8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

练习一：下列反应情况中哪些属于S_N1历程，那些则属于S_N2历程？



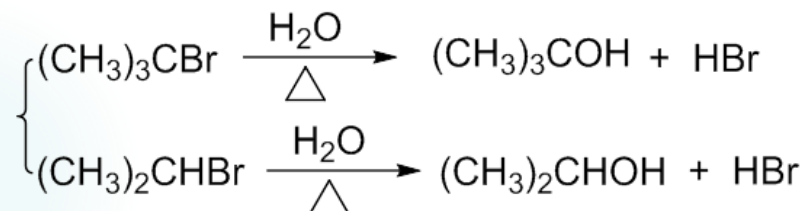
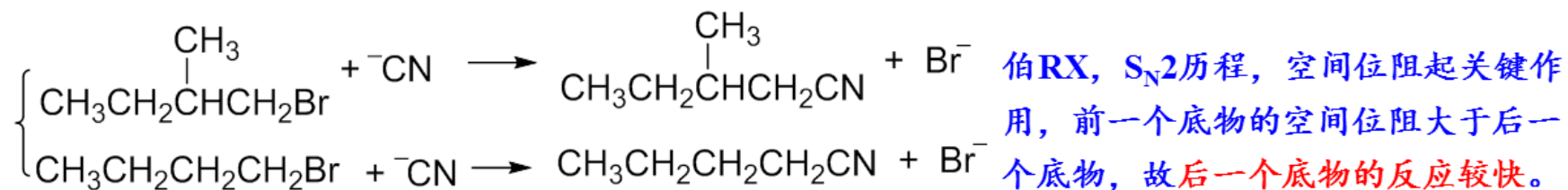
- | | |
|-----------------------|------------------|
| (1) 一级卤代烷速率大于三级卤代烷 | S _N 2 |
| (2) 碱的浓度增加，反应速率无明显变化 | S _N 1 |
| (3) 两步反应，第一步是决定速率的步骤 | S _N 1 |
| (4) 增加溶剂的含水量，反应速率明显加快 | S _N 1 |
| (5) 产物的构型80%消旋，20%转化 | S _N 1 |
| (6) 进攻试剂亲核性愈强，反应速率愈快 | S _N 2 |
| (7) 有重排现象 | S _N 1 |
| (8) 增加溶剂含醇量，反应速率加快 | S _N 2 |

乙醇的极性比水小，增加醇含量，就意味着减小溶剂极性。

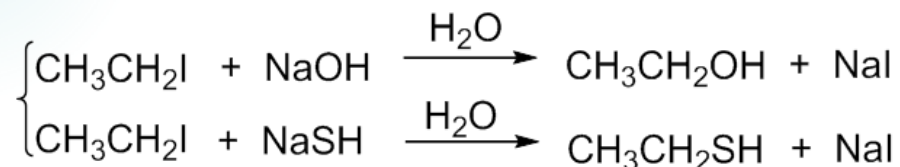
8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

练习二：指出下列各对亲核反应中，哪一个反应较快？并说明理由。



S_N1反应，碳正离子越稳定，反应速度越快。前一个卤代烷为3°RX，而后一个为2°RX，故前一个反应较快。

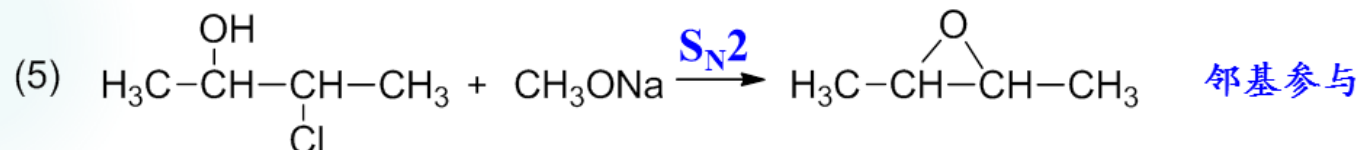
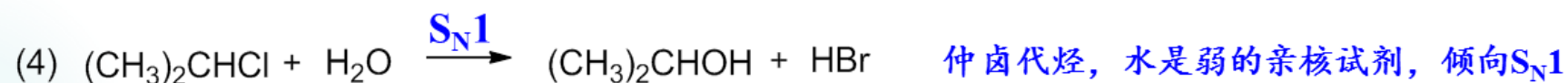
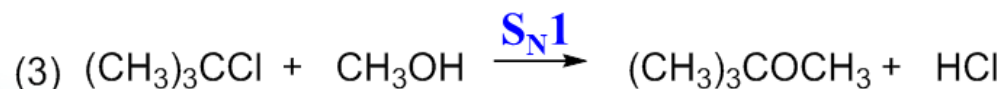
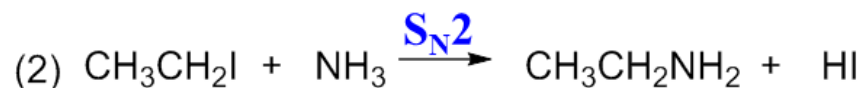


由于NaSH中HS⁻的亲核性大于NaOH中的HO⁻，故后一个反应较快。

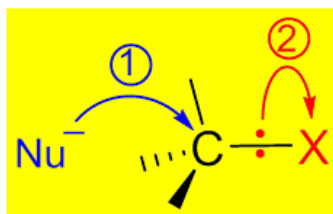
8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

练习三：推测下列亲核取代反应主要按S_N1还是按S_N2历程进行？



小结：



(1) 快于 (2) ——倾向S_N2

(2) 快于 (1) ——倾向S_N1