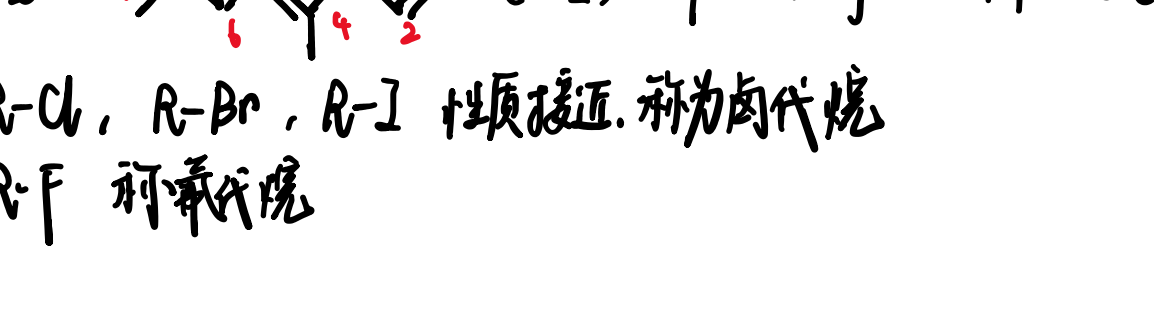
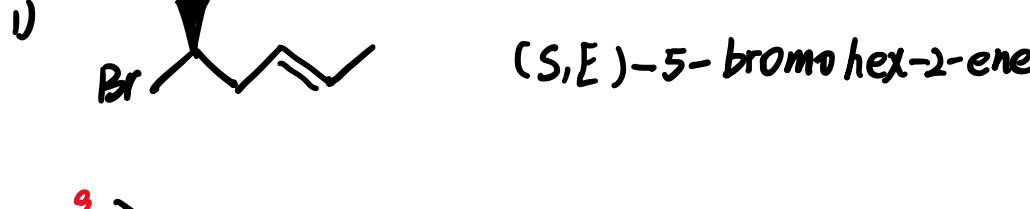
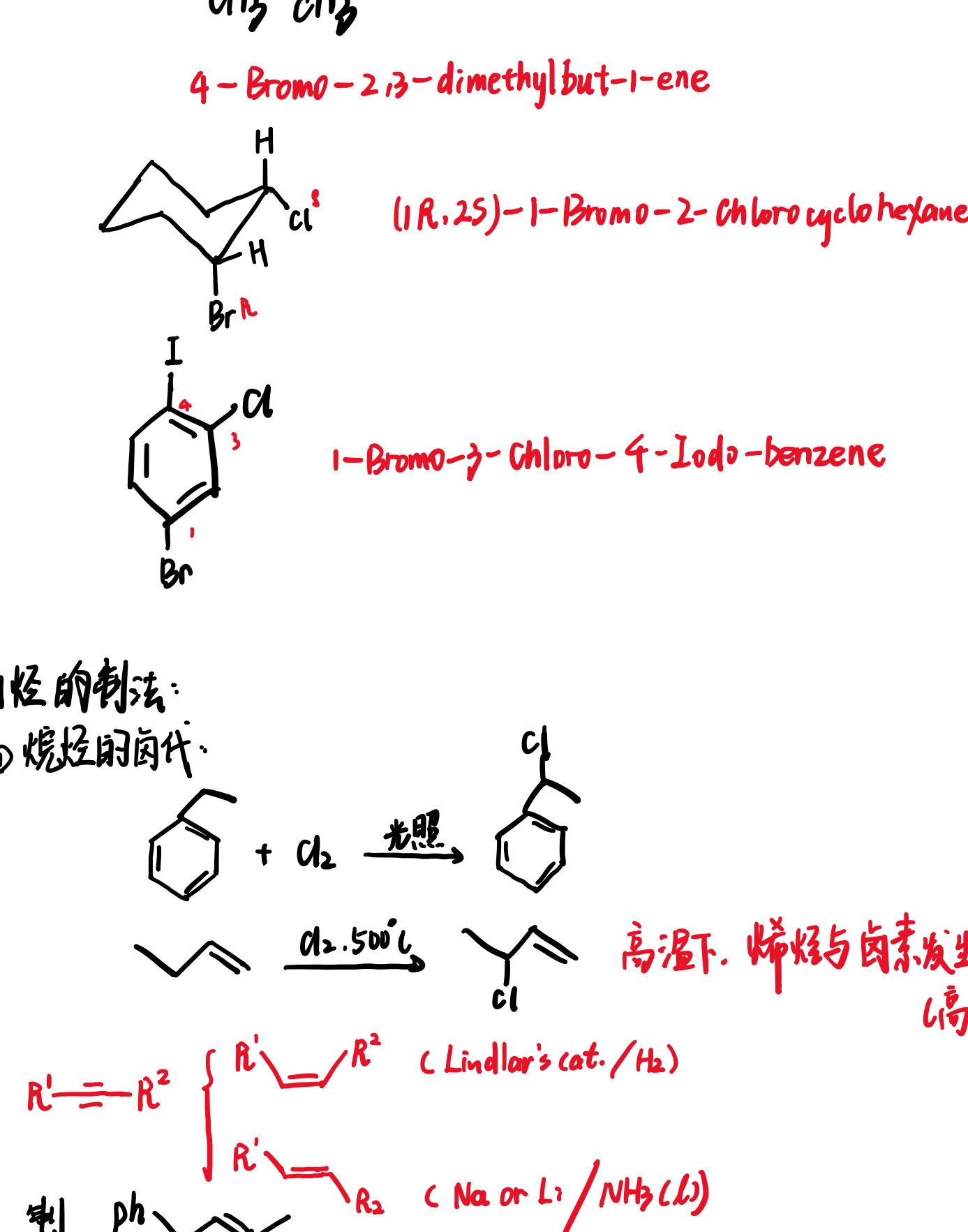




R-Cl, R-Br, R-I 性质相近, 称为卤代烷
R-F 称为氟烷

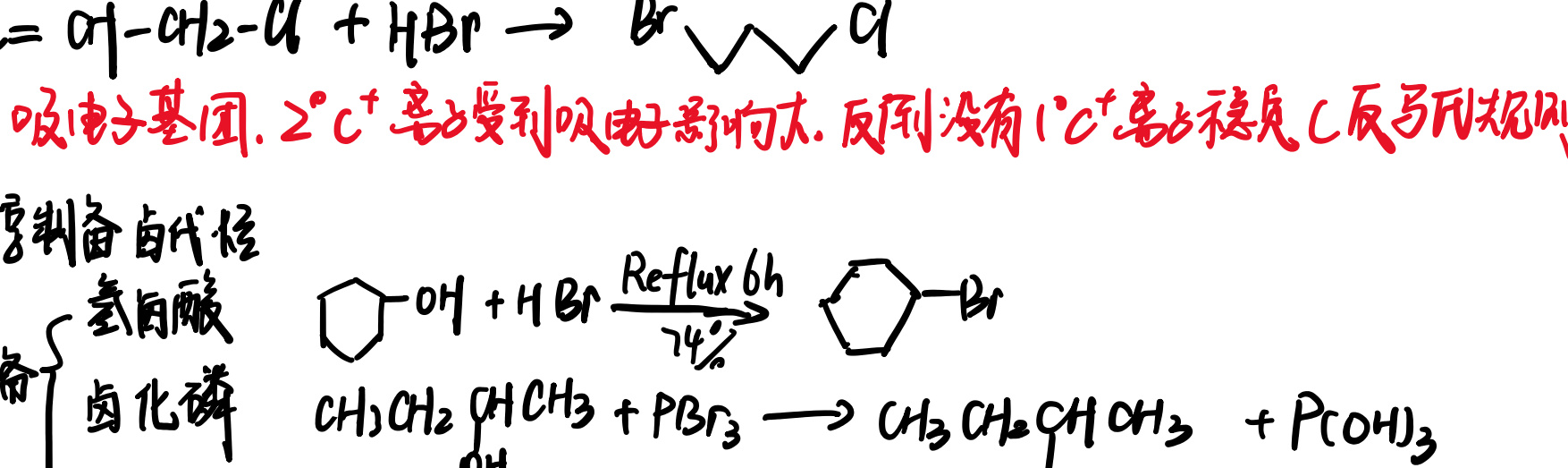
卤代烃的命名:

- ① 选含卤素最长碳链为主链
- ② 有不饱和和选含卤素的不饱和和碳链为主链.
- ③ 脂环烃和芳香烃的卤代物命名把卤原子作为取代基



卤烃的制法:

① 烷烃的卤代:



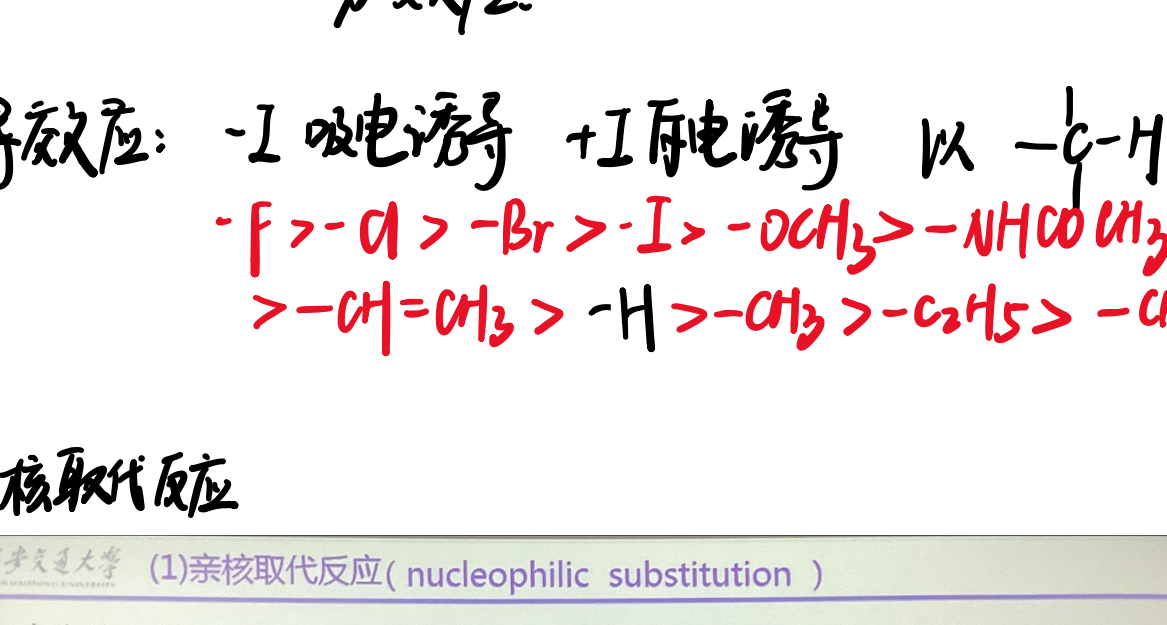
② 不饱和烃和卤化氢或卤素加成



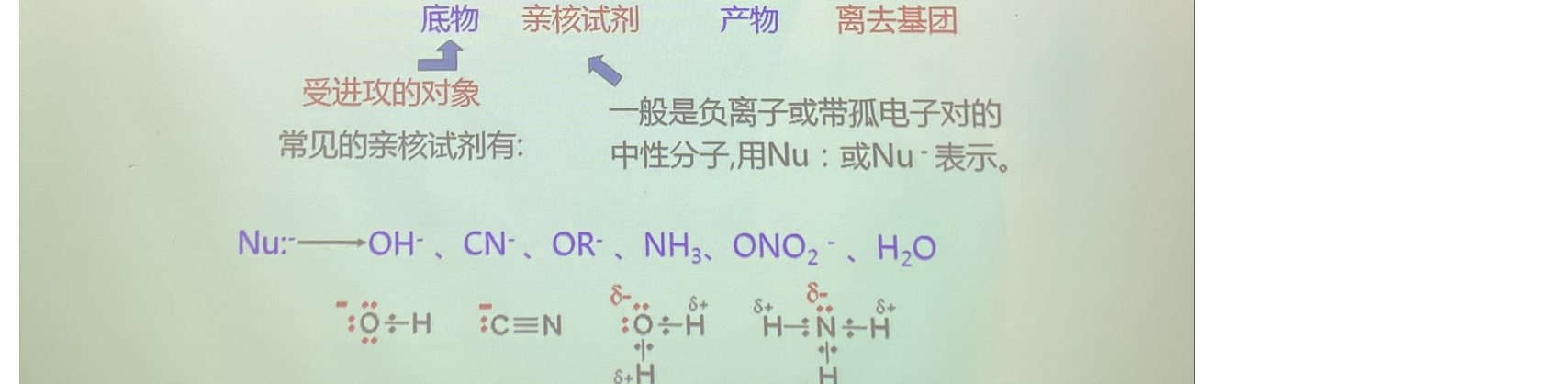
③ 由醇制备卤代烃



Structure:



取代基的电子效应 $\left\{ \begin{array}{l} \text{诱导效应} \\ \text{共轭效应} \\ \text{场效应} \end{array} \right.$



(1) 亲核取代反应

(1) 亲核取代反应 (nucleophilic substitution)

由亲核试剂进攻电子云密度较低的中心碳原子而引起的取代反应, 用 S_N 表示。

中心碳原子 $\rightarrow$ 底物 $\rightarrow$ 亲核试剂 $\rightarrow$ 产物 $\rightarrow$ 离去基团

受进攻的对象 $\rightarrow$ 一般是负离子或带孤电子对的中性分子, 用 Nu $^-$ 或 Nu $^\cdot$ 表示。

常见的亲核试剂有:

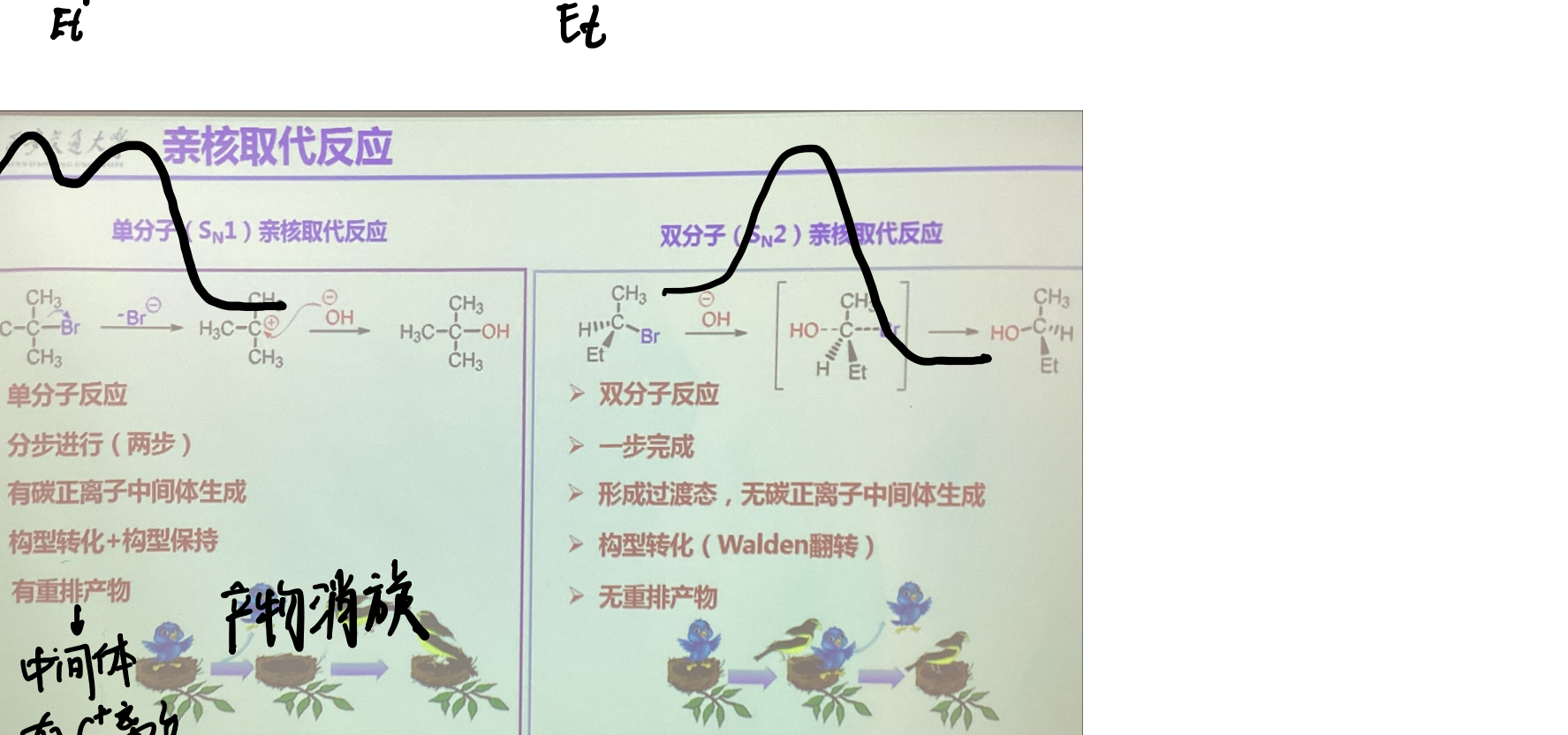
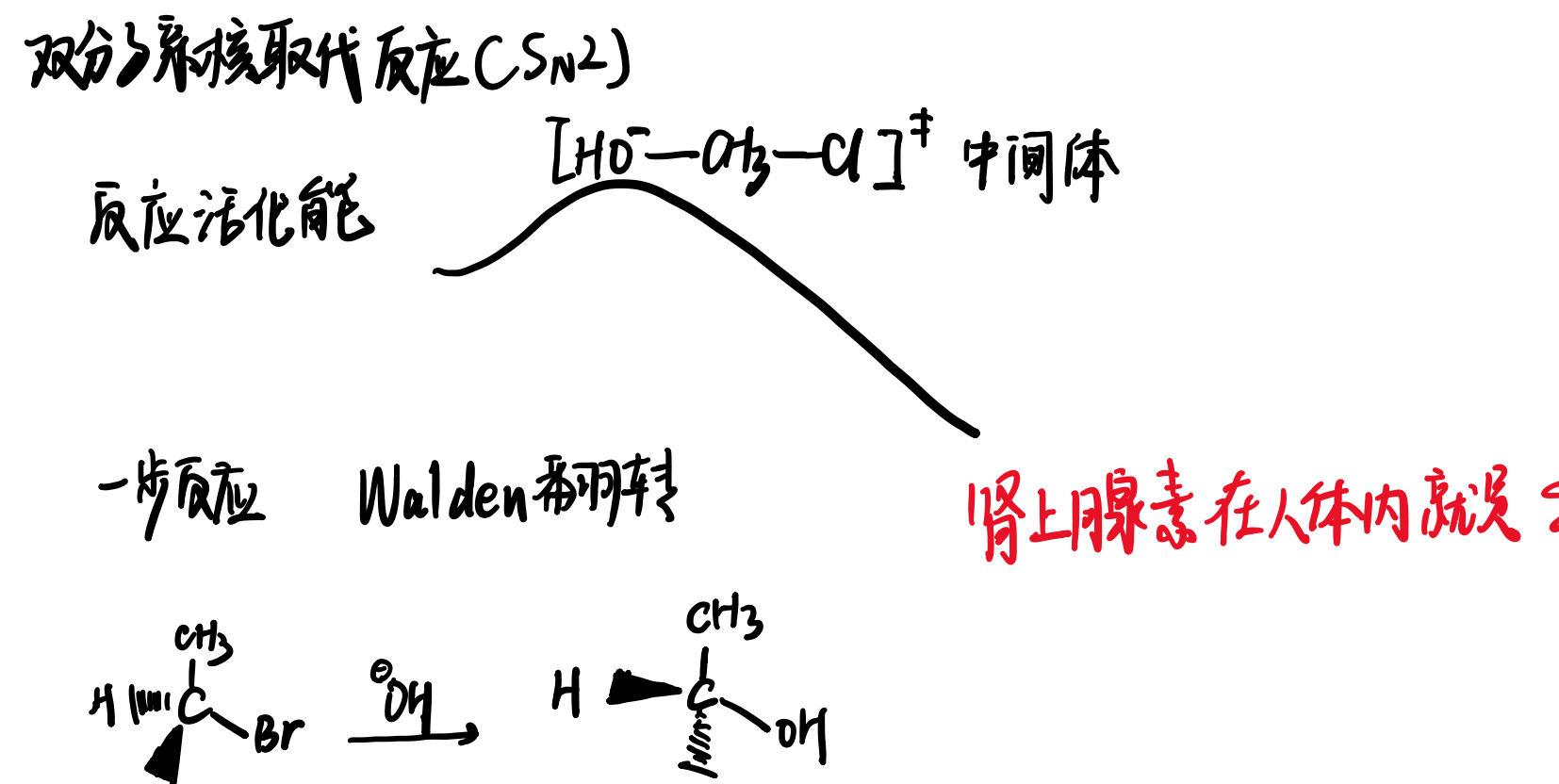
Nu $^-$: OH^-, CN^-, OR^-, NH3, ONO2^-, H2O

^-O^- + H, ^-C \equiv N, ^-O + H, ^-N + H

★

<chem>NaOH/H2O</chem>	<chem>ROH</chem> (醇类)	+ <chem>NaX</chem>
<chem>NaCN/H2O</chem>	<chem>RCN</chem> (腈类)	$\xrightarrow{H_3O^+}$ <chem>RCOOH</chem> (羧酸)
<chem>NaOR'</chem>	<chem>ROR'</chem> (醚类)	+ <chem>NaX</chem>
<chem>NH3</chem>	<chem>RNH2</chem> (胺类)	+ <chem>HX</chem>
<chem>AgNO3/醇</chem>	<chem>RONO2</chem> (硝酸酯)	+ <chem>AgX</chem>

单分子亲核取代反应: (S_N1)



亲核取代反应

单分子 (S_N1) 亲核取代反应

双分子 (S_N2) 亲核取代反应

单分子反应

- > 分步进行 (两步)
- > 有碳正离子中间体生成
- > 构型翻转+构型保持
- > 有重排产物

产物消旋

中间体有 C^+ 离子

双分子反应

- > 一步完成
- > 形成过渡态, 无碳正离子中间体生成
- > 构型翻转 (Walden 翻转)
- > 无重排产物

思考题: 哪些因素引起了下列反应速率的差别?

Substrate	Reagent	Approximate Rate
Secondary	<chem>Na^+ ^-CN</chem>	1
Primary	<chem>Na^+ ^-CN</chem>	~20
Methyl	<chem>Na^+ ^-CN</chem>	~1000
Tertiary	<chem>Na^+ ^-CN</chem>	< 0.001

一级卤代烃一定发生 S_N2 反应, 三级卤代烃只发生 S_N1 反应

空间因素: α -C 上取代基越多, 体积越大, Nu $^-$ 越不易接近 α -C, 过渡态也越不稳定
电子效应:

亲核试剂碱性越强

离去基团越稳定, 越碱

影响亲核取代反应的因素

R-X + Nu^- \rightarrow R-Nu + X^-

亲核试剂

- > 离子型亲核试剂活性高于相应的分子
OH^- > H2O, NH2^- > NH3, Cl^- > HCl
- > 亲核试剂本身的电负性
CH3^- > NH2^- > OH^- > F^-
- > 空间位阻
H3C^- > (CH3)2CH^- > (CH3)3C^- > (CH3)3COC^- > (CH3)3COCOC^-

影响亲核取代反应的因素

离去基团

R-X + Nu^- \rightarrow R-Nu + X^-

- > 离去基团的离去性能主要取决于离去之后形成的阴离子的稳定性, 越稳定, 越易离去
- > 如果离去基团半径很小或者碱性较强, 则不易离去
OH^-, OR^-, NH2^-, F^-
- 离去基团 H2N^-, HO^-, RO^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, TsO^-
- 相对反应速率 << 1, 1, 200, 10,000, 30,000, 60,000
- > 离去基团的离去性可以调控
H3C-OH + PBr3 \xrightarrow{\Delta} H3C-OPBr2 \xrightarrow{Nu^-} H3C-Nu + HBr 离去性提高

影响亲核取代反应的因素

溶剂的影响

R-X + Nu^- \rightarrow R-Nu + X^-

极性质子性溶剂

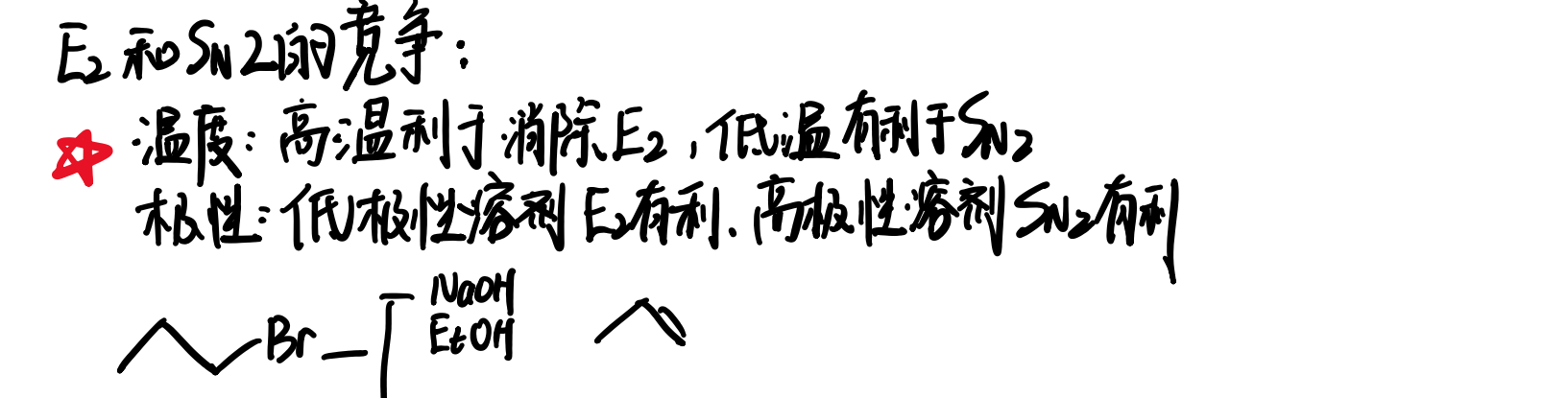
溶剂中 (H2O):

离子半径	1.36 Å	1.61 Å	1.95 Å	2.16 Å
<chem>F^-</chem>	-502	-378	-314	-272

离子半径越小, 溶剂化作用越强

- > 极性质子性溶剂中, 亲核试剂发生溶剂化: I^- > Br^- > Cl^- > F^-
- > 极性非质子性溶剂, 抗衡阳离子被溶剂化, F^- > Cl^- > Br^- > I^-
- 负离子本性活性

Elimination 消除反应



Zaitsev's rule: 优先用脱去含氢最少的 β -C 上的氢, 生成带有最多取代基的烯烃

E_2 : 反式共平面的消除. ($-I$ 活性高, $-F$ 活性低)

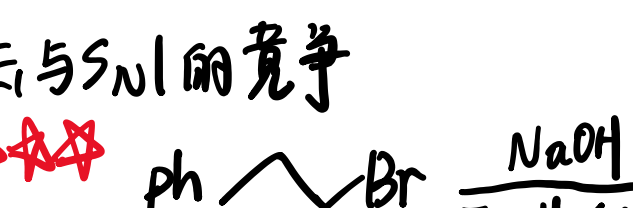
E_1 : (CH3)3CBr $\xrightarrow{NaOH}$ CH2=C(CH3)2

$3^\circ C$, 更易发生 S_N1 / E_1 , 由于低极性 EtOH, 故发生 E_1

位阻越小, 越有利于取代; 位阻越大, 越有利于消除.

E_2 和 S_N2 的竞争:

★ 温度: 高温利于消除 E_2 , 低温有利于 S_N2
极性: 低极性溶剂 E_1 有利, 高极性溶剂 S_N2 有利



烷基结构的影响

S_N2 与 E_2 : RCH2X 中, R 体积增加, E_2 比例上升, S_N2 比例下降

R-X	1°	2°	3°
有利	取代	消除	有利

CH3CH2CH2CH2CH2Br $\xrightarrow{CH_3OH}$ CH3CH2CH2CH2CH2OCH3 + CH3CH=CHCH2CH3 90% / 10%

(CH3)3CBr $\xrightarrow{CH_3OH}$ (CH3)3COCH3 93% / 7%

E_1 与 S_N1 的竞争

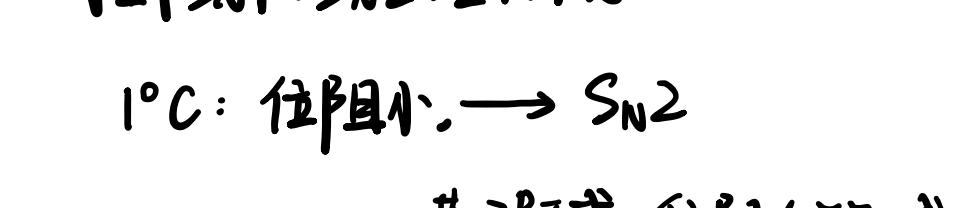
无碱时, 以 S_N1 为主

α -C 上烷基或 β -C 上支链多, E_1 多

消除若能产生共轭体系, 以消除为主

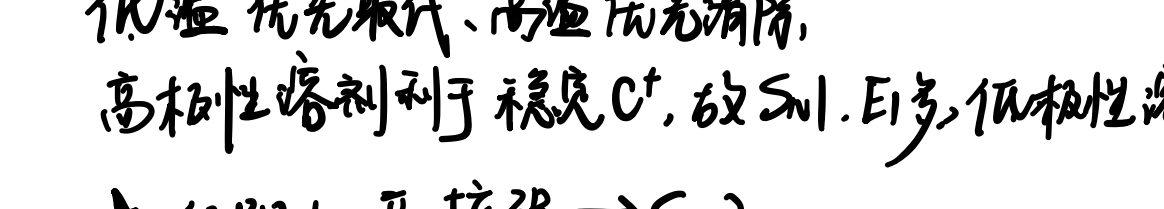
高温对 E_1 有利

E_1 与 S_N1 的竞争

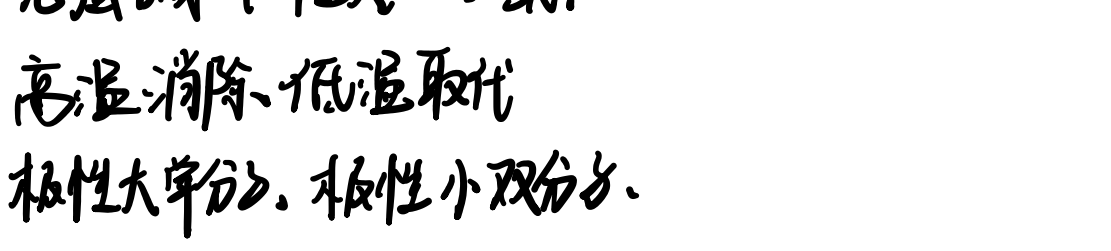


Vinyl 烯基

Benzyl 苄基



大部分 $2^\circ C$ 会发生 S_N2 反应



亲核性强, 有利于 S_N2 . 位阻大, 有利于 E_2

Summary:

判断 S_N1 , S_N2 , E_1 , E_2

$1^\circ C$: 位阻小, $\rightarrow S_N2$

若强碱, 位阻大, 强碱或高温, 则 E_2

$2^\circ C$: 若试剂强碱, 则 E_2

$3^\circ C$: 低极性 $\rightarrow E_1$, 高极性 $\rightarrow S_N1$

更大共轭体系 $\rightarrow E_1$

低温 优先取代, 高温 优先消除

高极性溶剂利于稳定 C^+ , 故 S_N1 , E_1 多, 低极性溶剂利于 E_2

中 位阻大, 亲核强 $\rightarrow S_N2$

位阻大, 碱性强 $\rightarrow E_2$

无强碱, 位阻大 $\rightarrow S_N1$

高温消除, 低温取代

极性大, 极性小, 极性小, 极性小.