

第七章 卤代烃 (1)

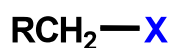
主要内容

- 卤代烃的类型和命名
- 卤代烃的亲核取代反应类型
- 亲核取代反应的两种机理—— S_N1 和 S_N2 机理，
两种机理在反应动力学和立体化学上的不同之处
- 碳正离子的稳定性及其碳正离子的重排

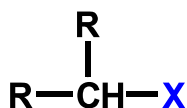
一. 卤代烷类型和命名

1. 卤代烷通式 $R-X$ ($X = F, Cl, Br, I$)

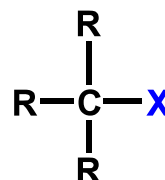
2. 卤代烷的类型 ● 一卤代 ● 二卤代 ● 多卤代



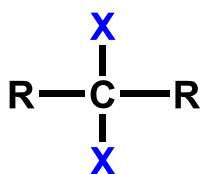
伯（一级）卤代烷



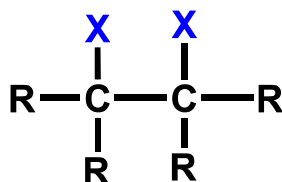
仲（二级）卤代烷



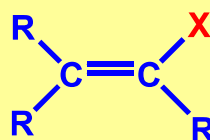
叔（三级）卤代烷



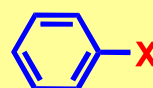
偕二卤代烷



邻二卤代烷



卤代烯烃

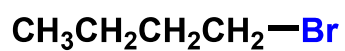


卤代芳烃

X 与 sp^2 碳相连
性质特殊

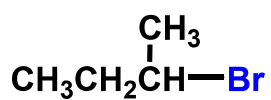
3. 卤代烷的命名

- 普通命名法：



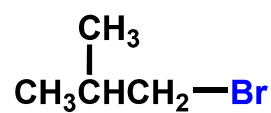
正丁基溴
n-butyl bromide

正溴丁烷



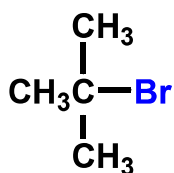
仲丁基溴
sec-butyl bromide

仲溴丁烷



异丁基溴
isobutyl bromide

异溴丁烷



叔丁基溴
tert-butyl bromide

叔溴丁烷

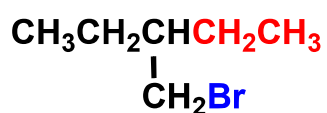


三氯甲烷

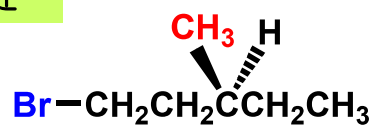
氯仿, chloroform

● IUPAC命名法

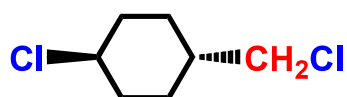
选取含卤素的最长碳链为主链



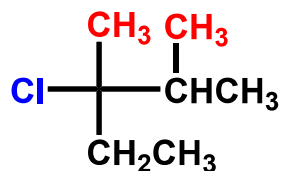
2-乙基-1-溴丁烷



(S)-3-甲基-1-溴戊烷



反-1-氯甲基-4-氯环己烷



(R)-2,3-二甲基-3-氯戊烷

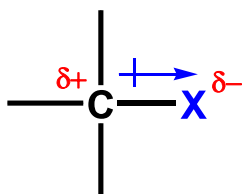
二. 卤代烷烃的性质

1. 卤代烷烃的物理性质简介

- 物态：一般为液体，高级为固体，少量为气体
- 比重：一般 $d > 1$ ，一氯代物通常 $d < 1$ 。
- 溶解度：不溶于水，易溶于有机溶剂
- 其它：多卤代物一般不燃烧

2. 卤代烷烃的结构特点

● 卤素对化学键的影响——吸电子的诱导效应

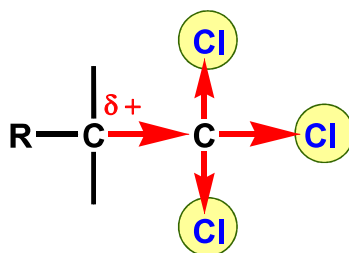
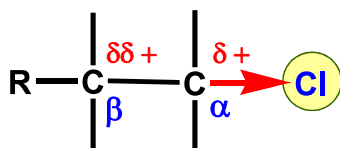


σ 电子发生偏移，**X** 起吸电子的诱导作用，C-X 为极性共价键。

诱导效应
通过单键
传递的电子效应

| H | C | N | O | F |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| 2.1 | 2.5 | 3.0 | 3.5 | 4.0 |
| | | P | S | Cl |
| | | 2.1 | 2.5 | 3.0 |
| | | | | Br |
| | | | | 2.8 |
| | | | | I |
| | | | | 2.5 |

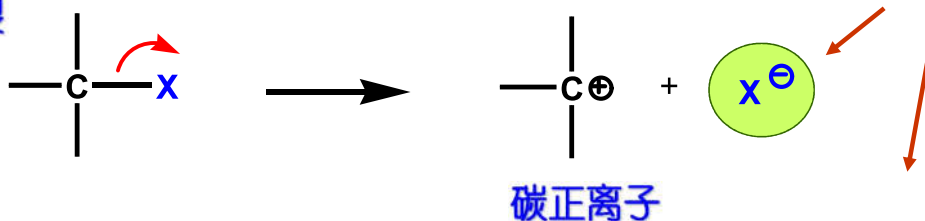
一些元素的电负性



—CCl₃ , —CF₃
(强) 吸电子基团
(*electron withdrawing group*)

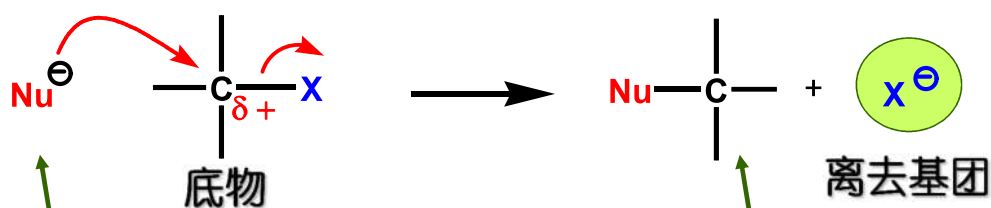
● C—X 键的异裂

➤ 自身异裂



X 总是以负离子形式离去

➤ 在亲核试剂作用下异裂

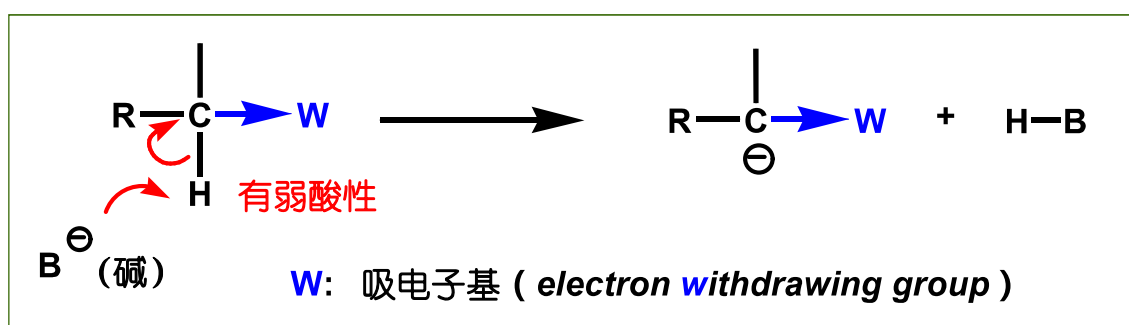


亲核试剂 (Nucleophile) :
一些带有未共享电子对的分子或负离子, 与正电性碳反应时称为亲核试剂。

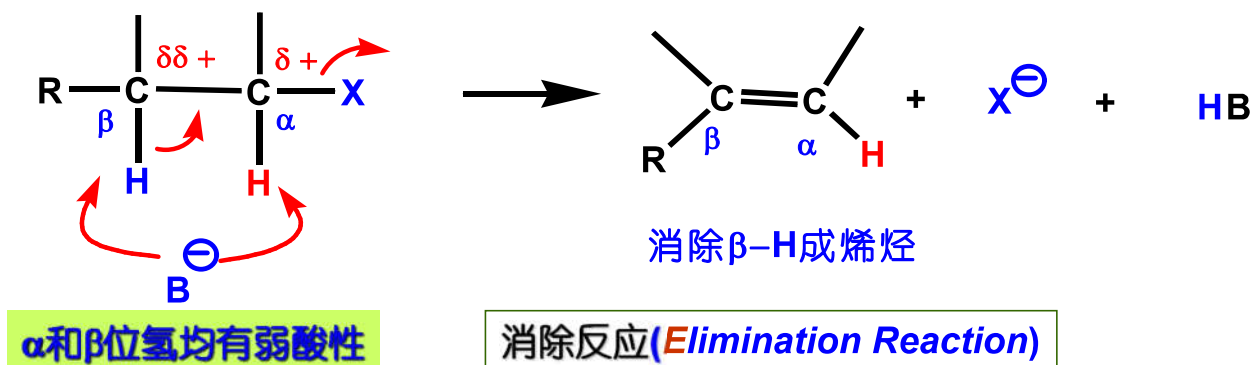
亲核试剂(Nu)取代了卤素(X)
——亲核取代反应(S_N 反应, Nucleophilic Substitution Reaction)

亲核试剂 { 带有孤对电子的电中性分子 (路易斯碱) : H_2O, ROH, NH_3, PPh_3
带有负电荷的负离子 (共轭碱) : HO^-, RO^-, CN^-, X^-

● α 和 β 位氢有弱酸性



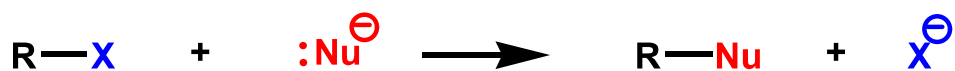
在卤代烷中



3. 卤代烷的亲核取代反应

(S_N 反应, *Nucleophilic Substitution Reaction*)

反应通式



底物
(substrate)

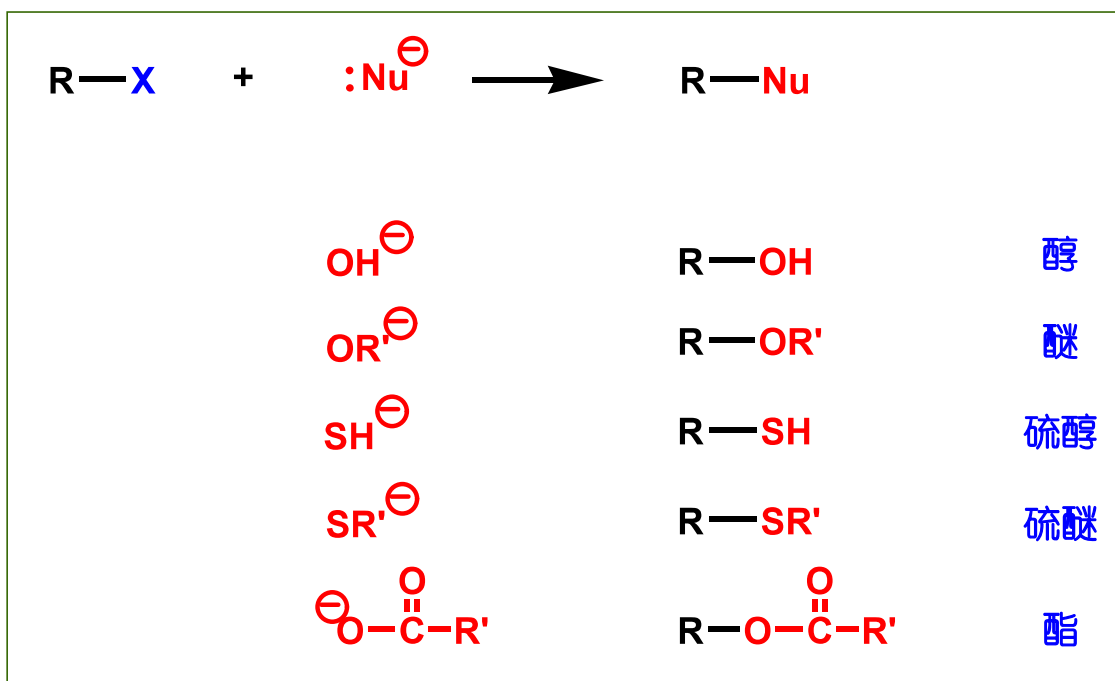
负离子型
亲核试剂



分子型
亲核试剂

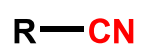
亲核试剂：
至少含有一对
未共用电子对

- 与负离子型亲核试剂的反应



(接下页)

(接上页)



腈



炔基负离子



高级炔



丙二酸酯负离子



烷基丙二酸酯



碘代烷

● 与分子型亲核试剂的反应



同时充当试剂
和溶剂——溶
剂解反应

{

$\text{H}-\text{OH}$ (水)

$\text{R}-\text{OH}$

醇

$\text{H}-\text{OR}'$ (醇)

$\text{R}-\text{OR}'$

醚

$\text{H}-\text{NH}_2$ (氨)

$\text{R}-\text{NH}_2$

伯胺

$\text{H}-\text{NHR}'$ (伯胺)

$\text{R}-\text{NHR}'$

仲胺

$\text{H}-\text{NR}'_2$ (仲胺)

$\text{R}-\text{NR}'_2$

叔胺

NR'_3 (叔胺)

$\text{R}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{R}'_3 \text{X}^{\ominus}$

季铵盐

具体反应类型

1. 水解反应

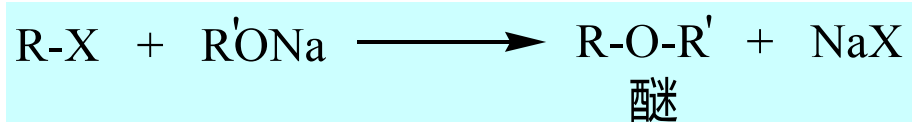


1° 加NaOH是为了加快反应的进行，使反应完全。

2° 此反应是制备醇的一种方法。

水解反应的相对活性： **$\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI} > \text{RF}$** (烷基相同)

2. 醇解反应

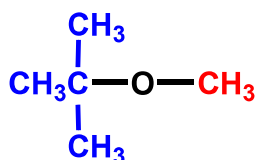


•R-X一般为1°RX，（仲、叔卤代烷与醇钠反应时，主要发生消除反应生成烯烃）。

•该法是合成不对称醚的常用方法，称为 Williamson（威廉逊）合成法。

合成举例——Williamson 醚合成法

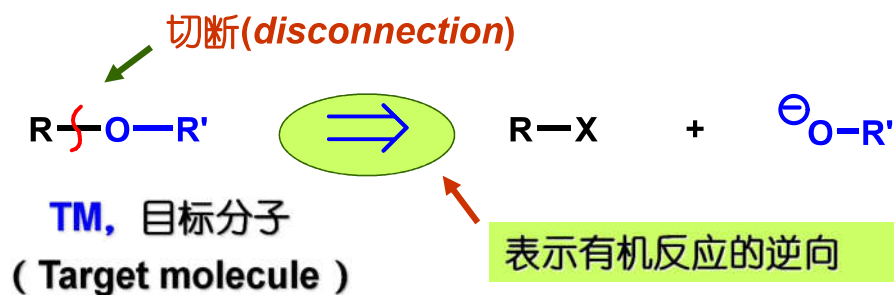
例：合成甲基叔丁基醚



分析：醚类化合物可由亲核取代制得
Williamson 醚合成法



➤ 用反合成分析(Retrosynthetic analysis)法描述：

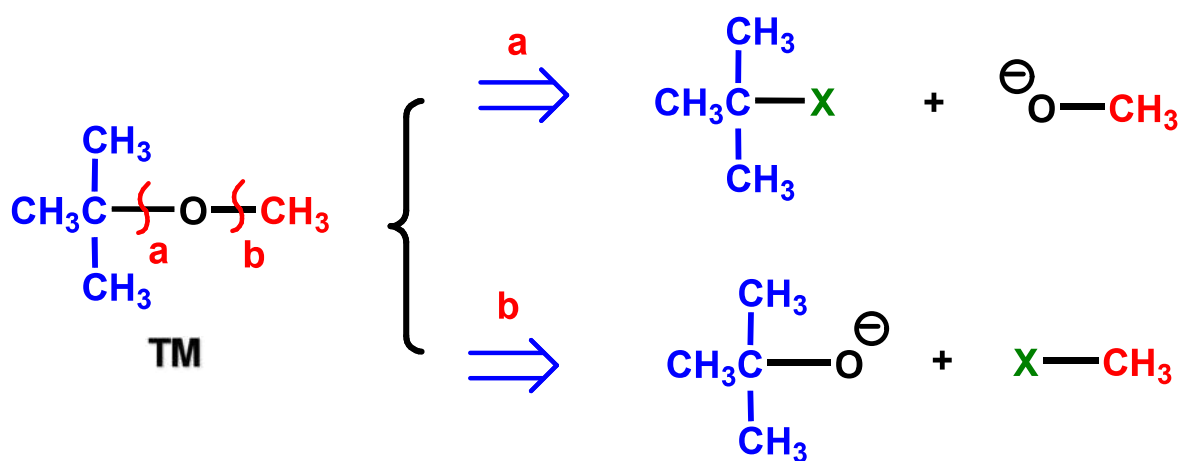


诺贝尔化学奖
获得者(1990)



E. J. Corey
(1928 ~)

➤ 甲基叔丁基醚的反合成分析



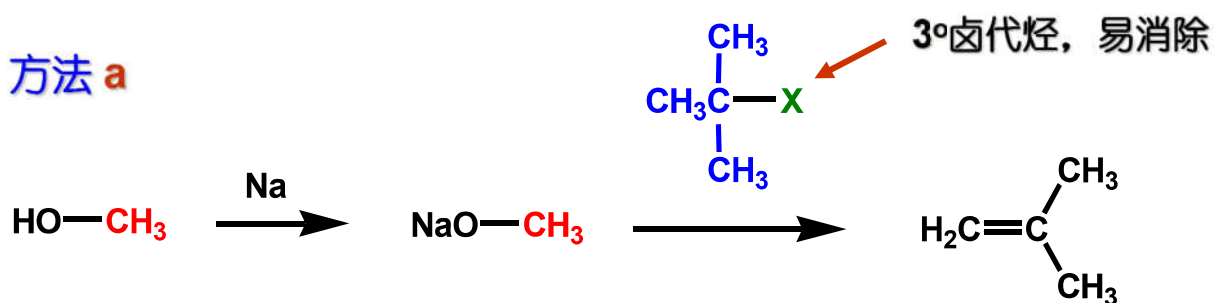
有两种切断方式



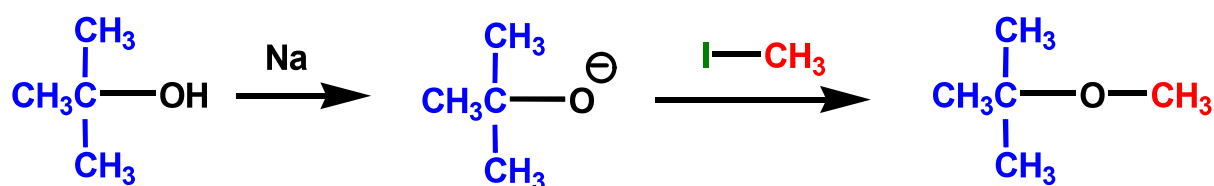
哪一种更有合成意义？

➤合成路线的选择

方法 a



方法 b



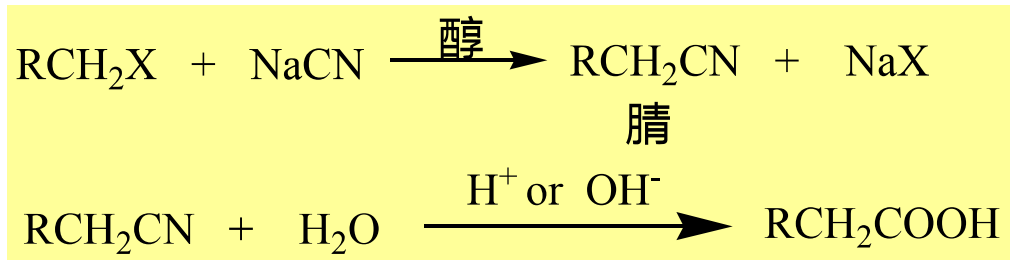
主要生成消除产物

方法 b 是较好的合成路线

只生成取代产物

请注意合成路线的书写表达方式

3. 氰解反应

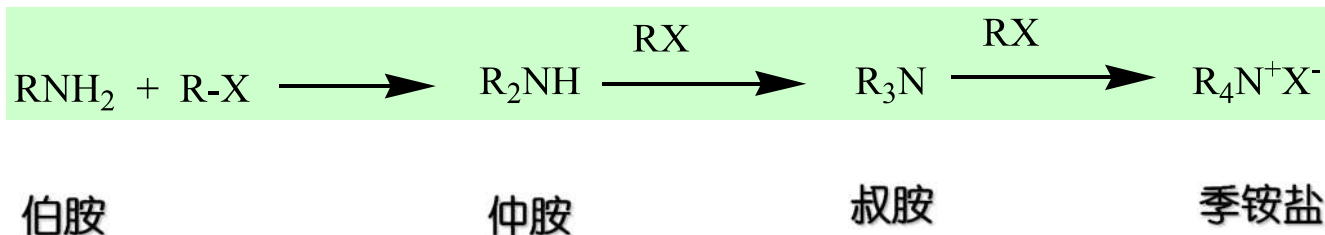


1. 反应后分子中增加一个碳原子，是有机合成中增长碳链的方法之一。
2. -CN可进一步转化为 -COOH，-CH₂NH₂等基团。
3. 该反应与卤代烷的醇解相似，亦不能使用叔卤烷，否则将主要得到烯烃。

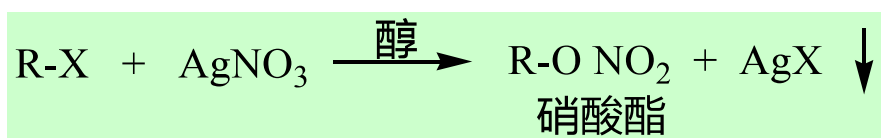
4. 氨解反应



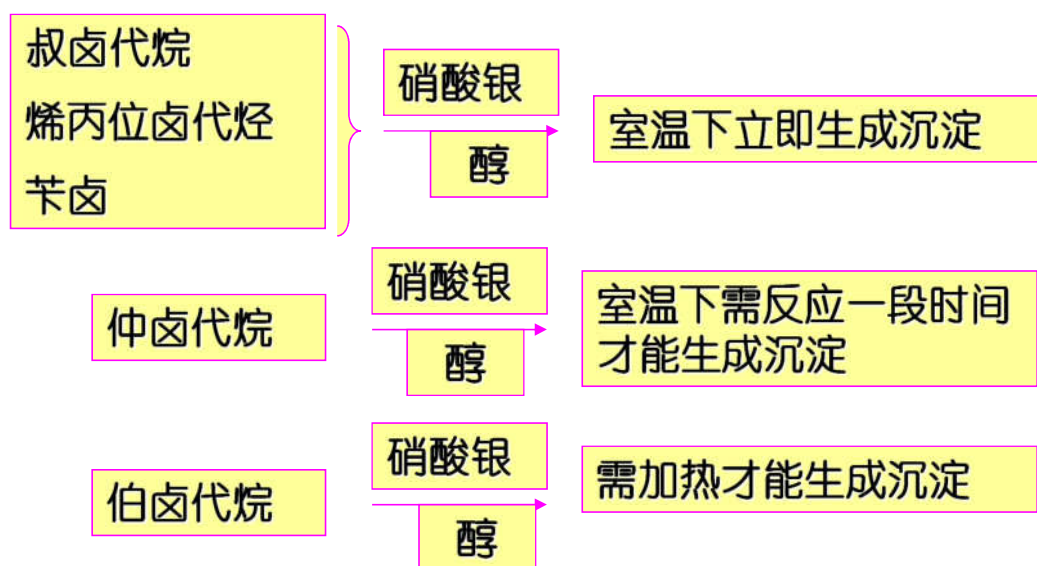
因为生成的伯胺仍是一个亲核试剂，它可以继续与卤代烷作用，生成仲胺或叔胺的混合物，故反应要在过量氨(胺)的存在下进行。



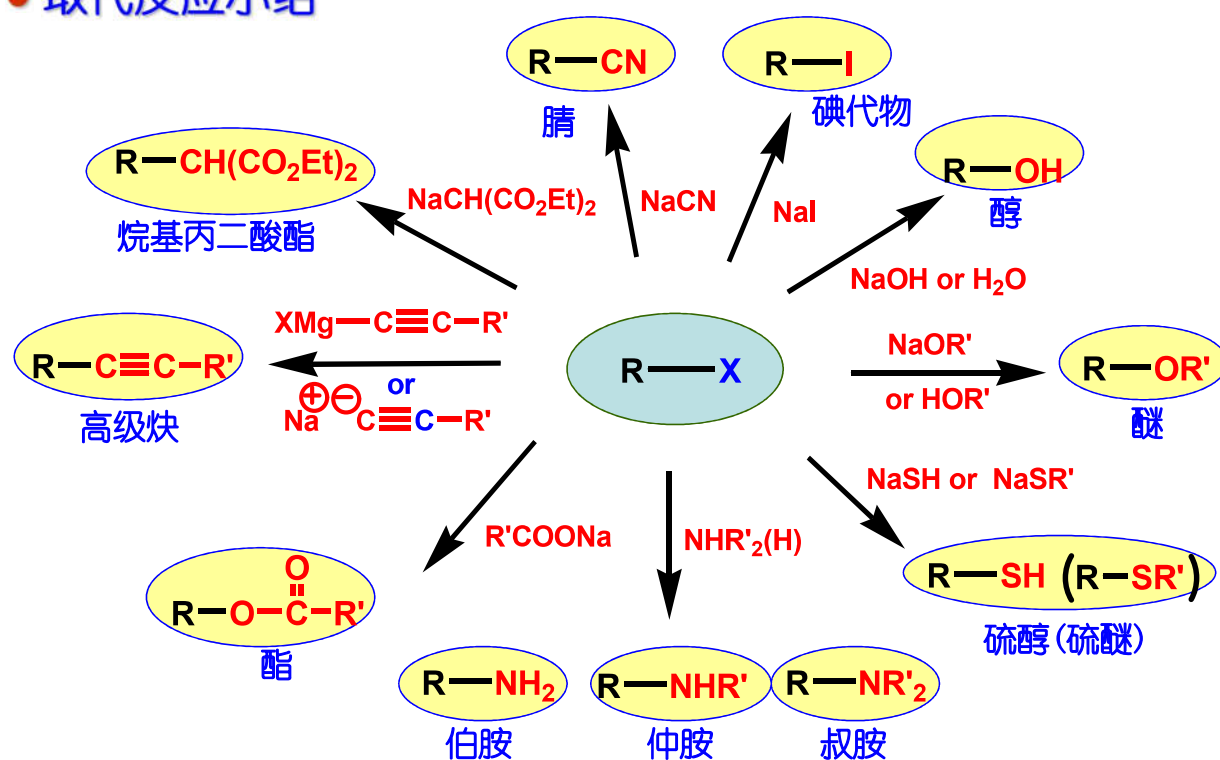
5. 与AgNO₃醇溶液反应



此反应可用于鉴别卤代烷：



● 取代反应小结



$R-X$ 为重要有机中间体 (*intermediates*)

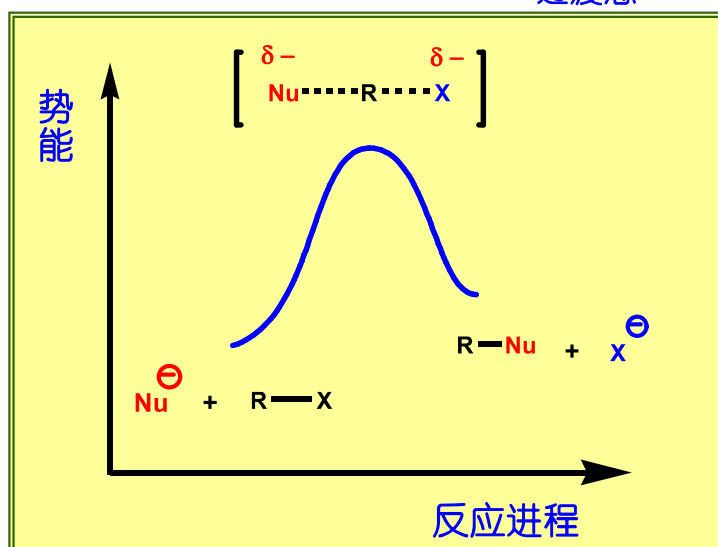
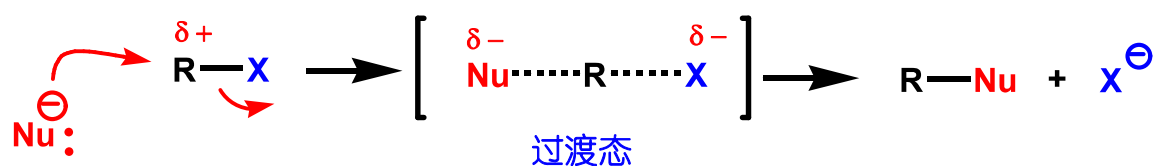
亲核取代反应存在两种反应机理



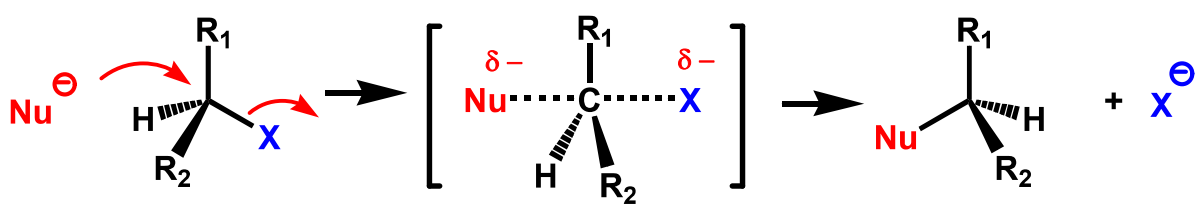
| | 动力学证据 反应速率 | 立体化学证据 对手性底物， 产物的立体化学 | 重排 现象 | 反应类型 |
|----|--|-----------------------------|----------|---|
| I | $\propto [\text{RX}][\text{Nu}^{\ominus}]$ | 构型翻转 | 无 | 双分子机理 <i>bimolecular mechanism</i> S_N2 |
| II | $\propto [\text{RX}]$ | 消旋化 | 有 | 单分子机理 <i>unimolecular mechanism</i> S_N1 |

双分子亲核取代反应机理 (bimolecular mechanism) —— S_N2机理

➤ 旧键的解离与新键的形成同时进行 (一步机理)



反应一步完成，
不经过任何其它
中间体



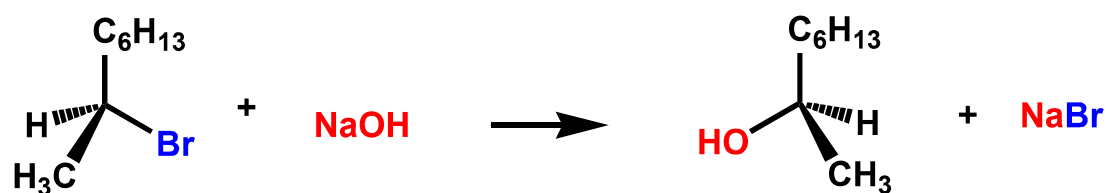
动力学特点：反应速率 = $k[RX][Nu^-]$
(双分子反应)

构型翻转

S_N2 机理：

- 双分子反应（二级反应），反应速率 = $k[RX][Nu^-]$
- 一步反应
- 手性底物反应时发生构型转换——瓦尔登转换
- 卤代烷发生反应的难易程度：伯卤 > 仲卤 > 叔卤
- 没有重排现象

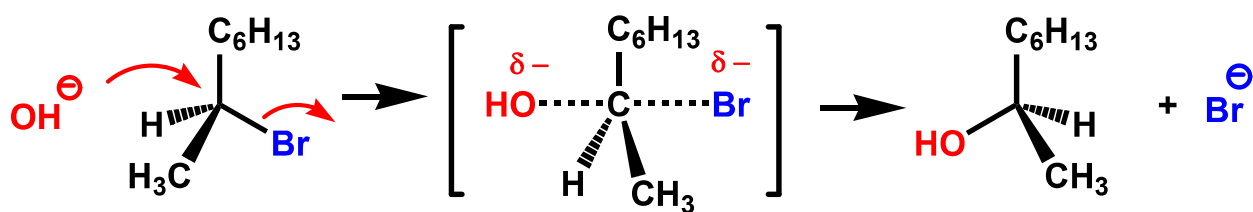
➤ 构型转换型反应



仲卤代烷

构型发生转换

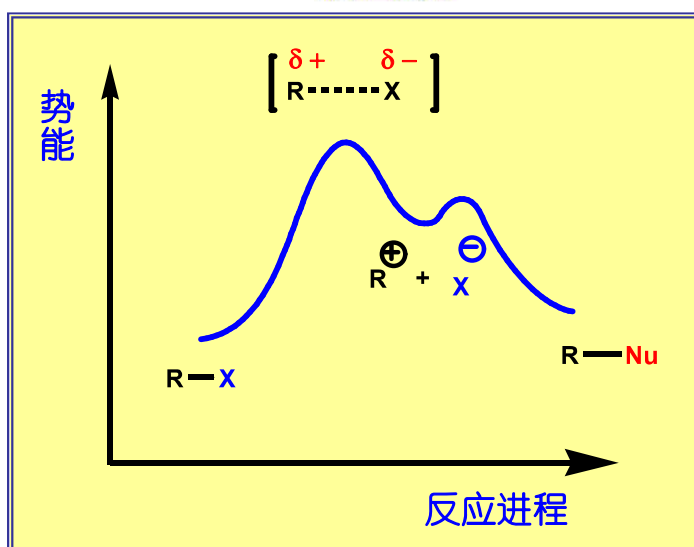
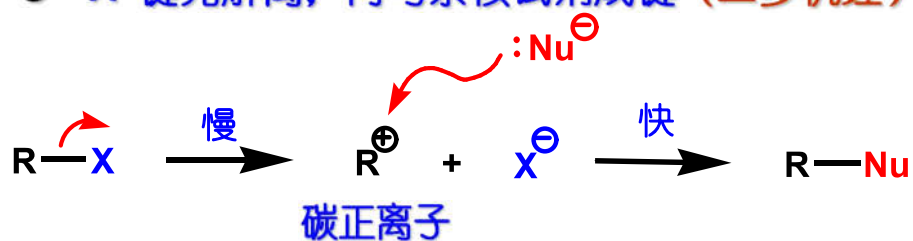
与 S_N2 机理吻合



单分子亲核取代反应机理 (unimolecular mechanism)

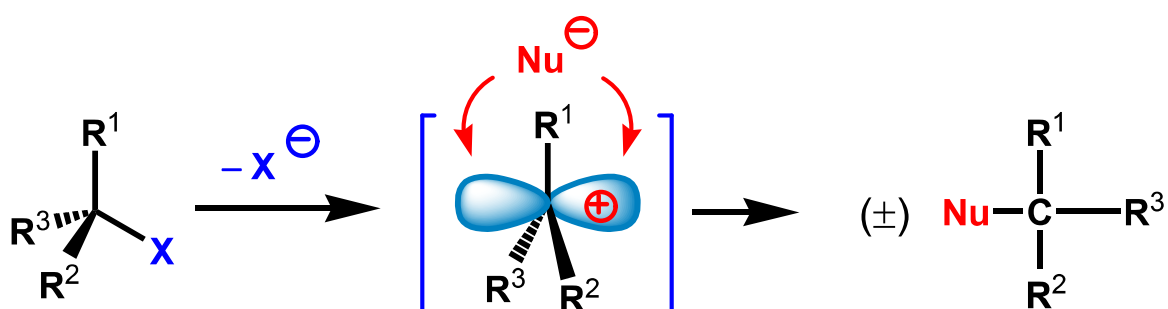
— S_N1 机理

➤ C—X 键先解离，再与亲核试剂成键 (二步机理)



➤ 反应经过碳正离子中间体。

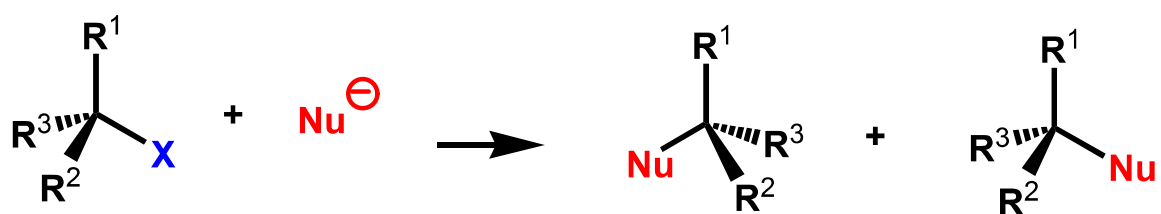
➤ 第一步应为决速步骤



S_N1 机理:

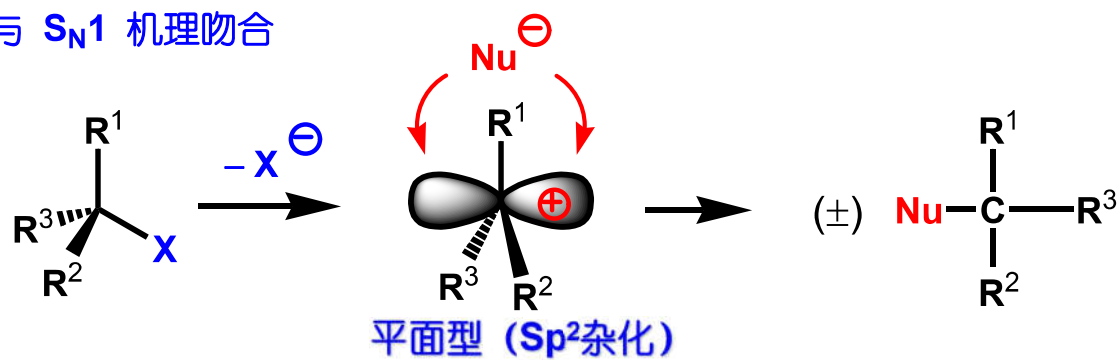
- 单分子反应（一级反应），反应速率 = $k[RX]$
- 二步反应
- 手性底物反应时得到外消旋体的混合物
- 卤代烷发生反应的难易程度：叔卤>仲卤>伯卤
- 有重排现象

➤ 消旋型反应



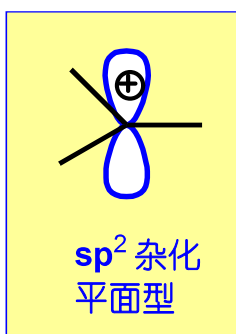
叔卤代烷

与 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理吻合

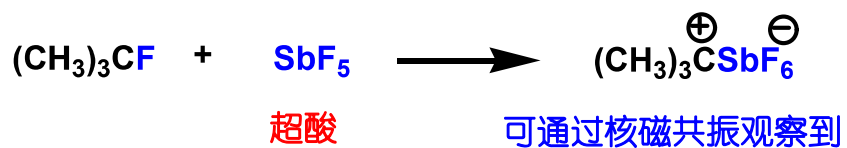


5. 碳正离子 (*Carbocation, Carbonium ion*)

- 碳正离子：一类碳上只带有六个电子的活泼中间体

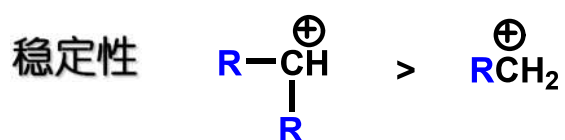


➤ 碳正离子一般无法分离得到，可通过实验方法捕获：



- 碳正离子的相对稳定次序： $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$

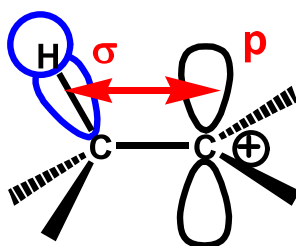
➤ 烷基对碳正离子的稳定作用——给电子的诱导效应



(通过单键传递的)
给电子诱导效应

烷基充当给电子基作用
(*electron releasing group*)

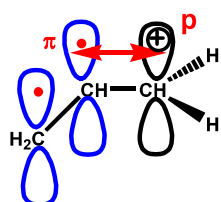
超共轭解释



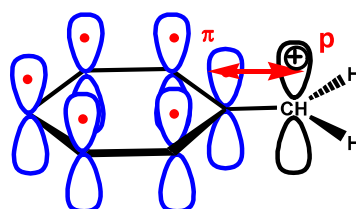
$\sigma - p$ 超共轭使
电荷更分散，有
利于体系的稳定

$\sigma - p$ 超共轭

➤ π 键对碳正离子的稳定作用



烯丙基碳正离子

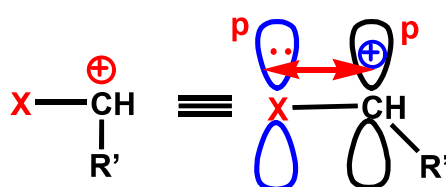
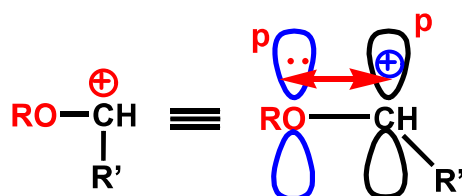


苄基碳正离子

$\pi-p$ 超共轭

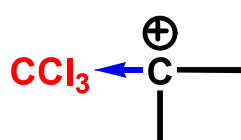
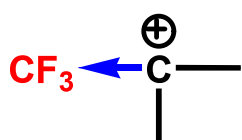
(共轭) 给电子

➤ p 轨道对碳正离子的稳定作用



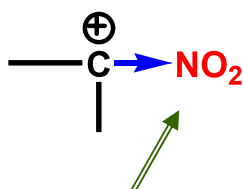
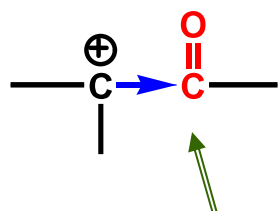
$p-p$ 超共轭

➤ 一些使碳正离子不稳定的因素



很不稳定

(诱导) 吸电子效应

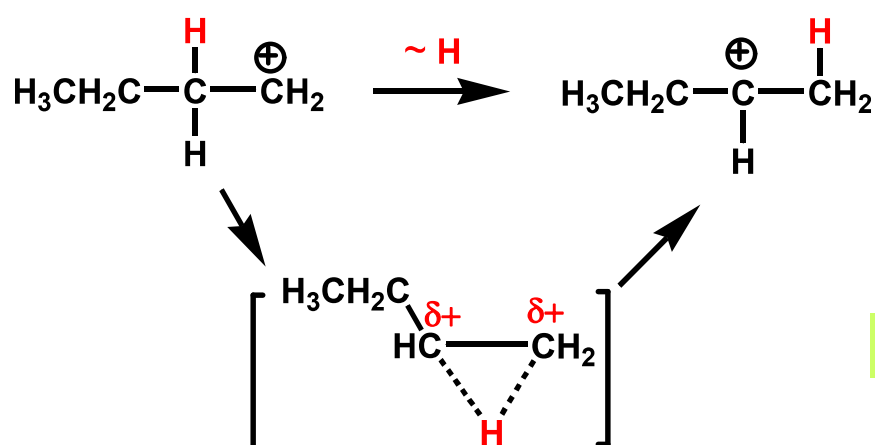


不饱和 (吸电子) 基团

(共轭) 吸电子效应

$\pi-p$ 共轭

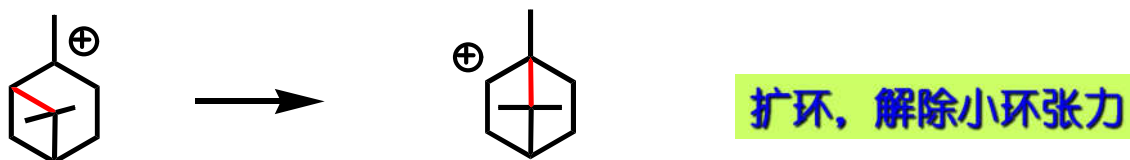
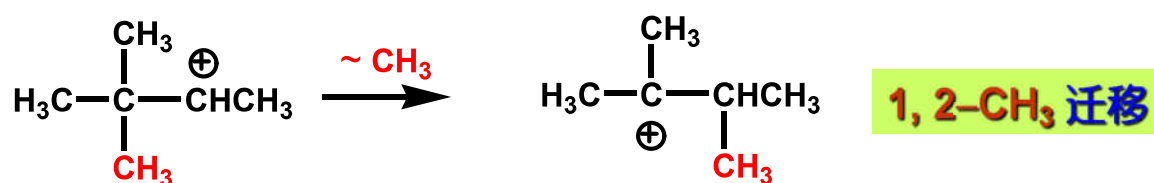
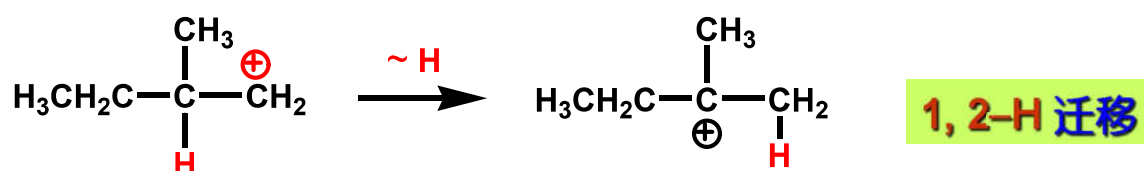
● 碳正离子的重排性



1, 2-H 迁移

迁移动力：生成更稳定的正碳离子

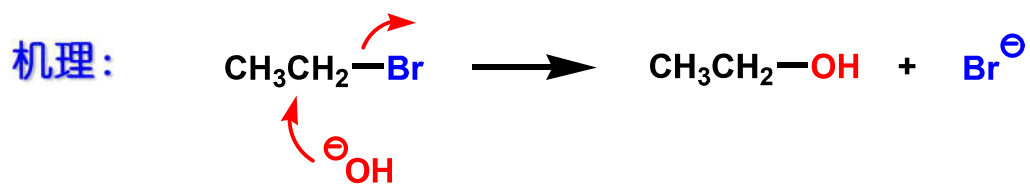
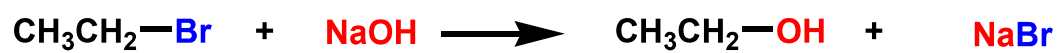
其它形式的碳正离子的重排



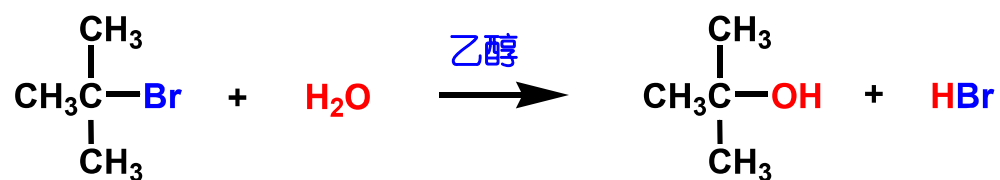
6. 写出下列反应的机理

希望通过这些例子，学习并基本掌握反应机理的表达方法

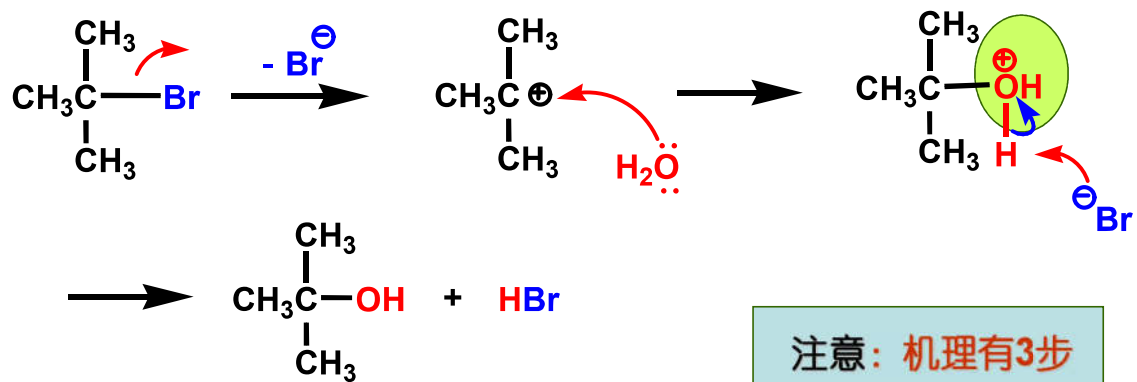
➤ 溴乙烷与NaOH的反应（S_N2机理）



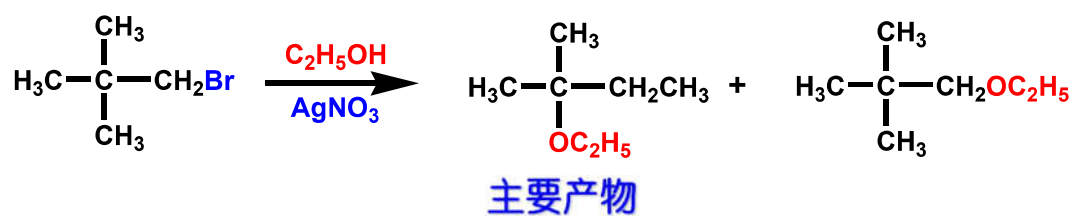
➤ 叔丁基溴在80%EtOH水溶液中的水解反应 (S_N1机理)



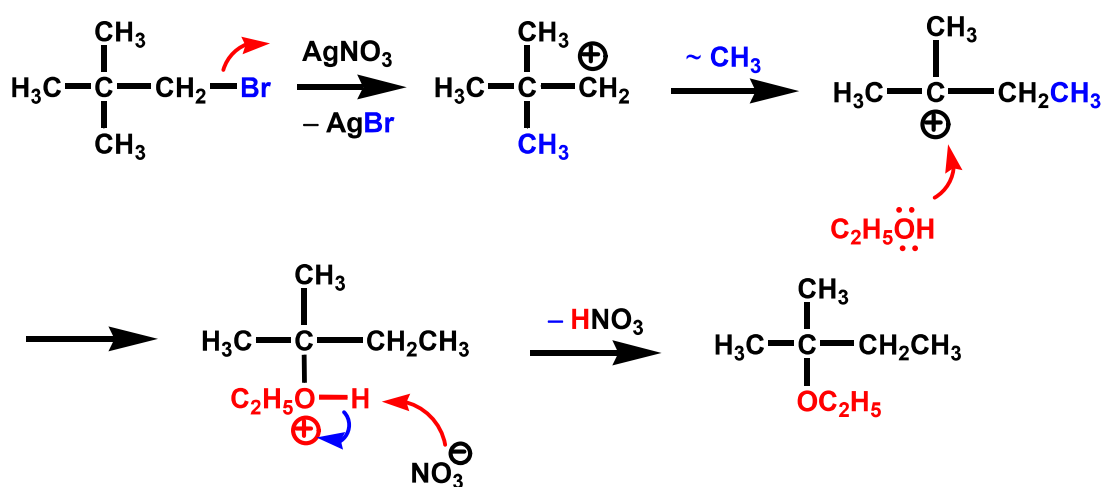
机理:



➤ 写出反应机理解释下列主要反应产物的形成



解答：是S_N1机理



本次课小结

- 卤代烃的类型和命名（掌握）
- 卤代烷烃的亲核取代反应，各种取代产物的类型（熟记）
- 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式，掌握两种机理在反应动力学和立体化学上的不同之处）
- 正碳离子的稳定性及其正碳离子的重排（掌握）