

第七章 卤代烃 (2)

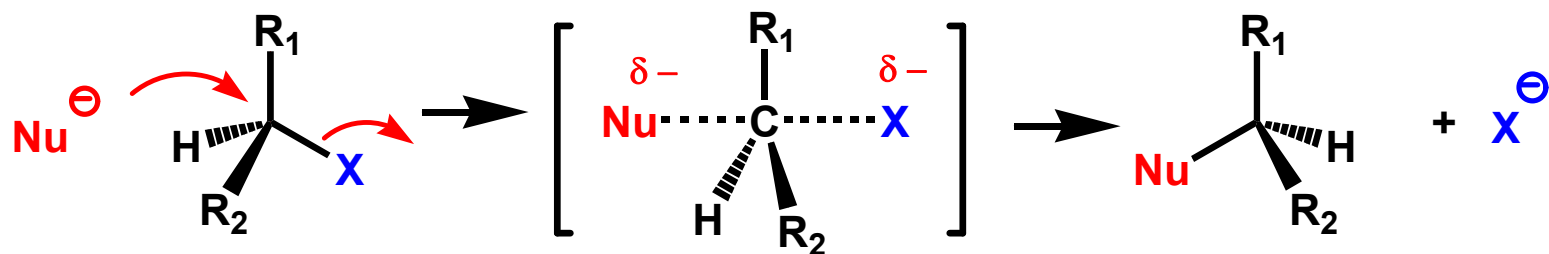
主要内容

- 影响亲核取代反应机理和反应速率的因素
(烷基结构的影响, 亲核试剂的影响,
溶剂极性的影响, 离去基团的影响)

■ 复习：卤代烷的亲核取代反应（**S_N2**和**S_N1**反应）



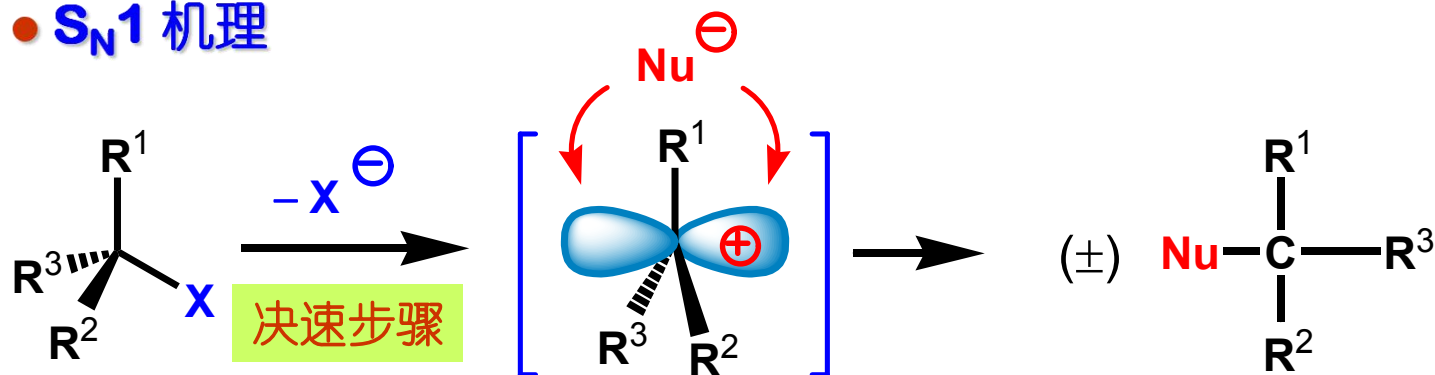
● **S_N2** 机理



动力学特点：反应速率 = $k[\text{RX}][\text{Nu}]$
(双分子反应)

构型翻转

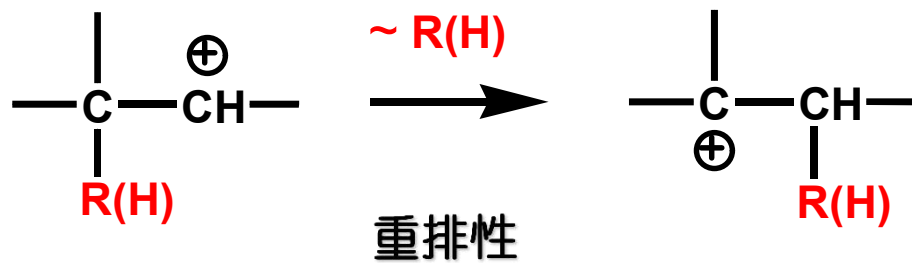
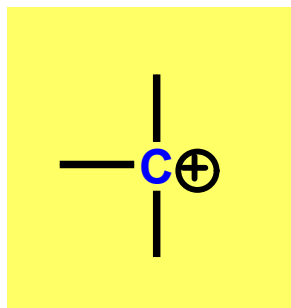
● S_N1 机理



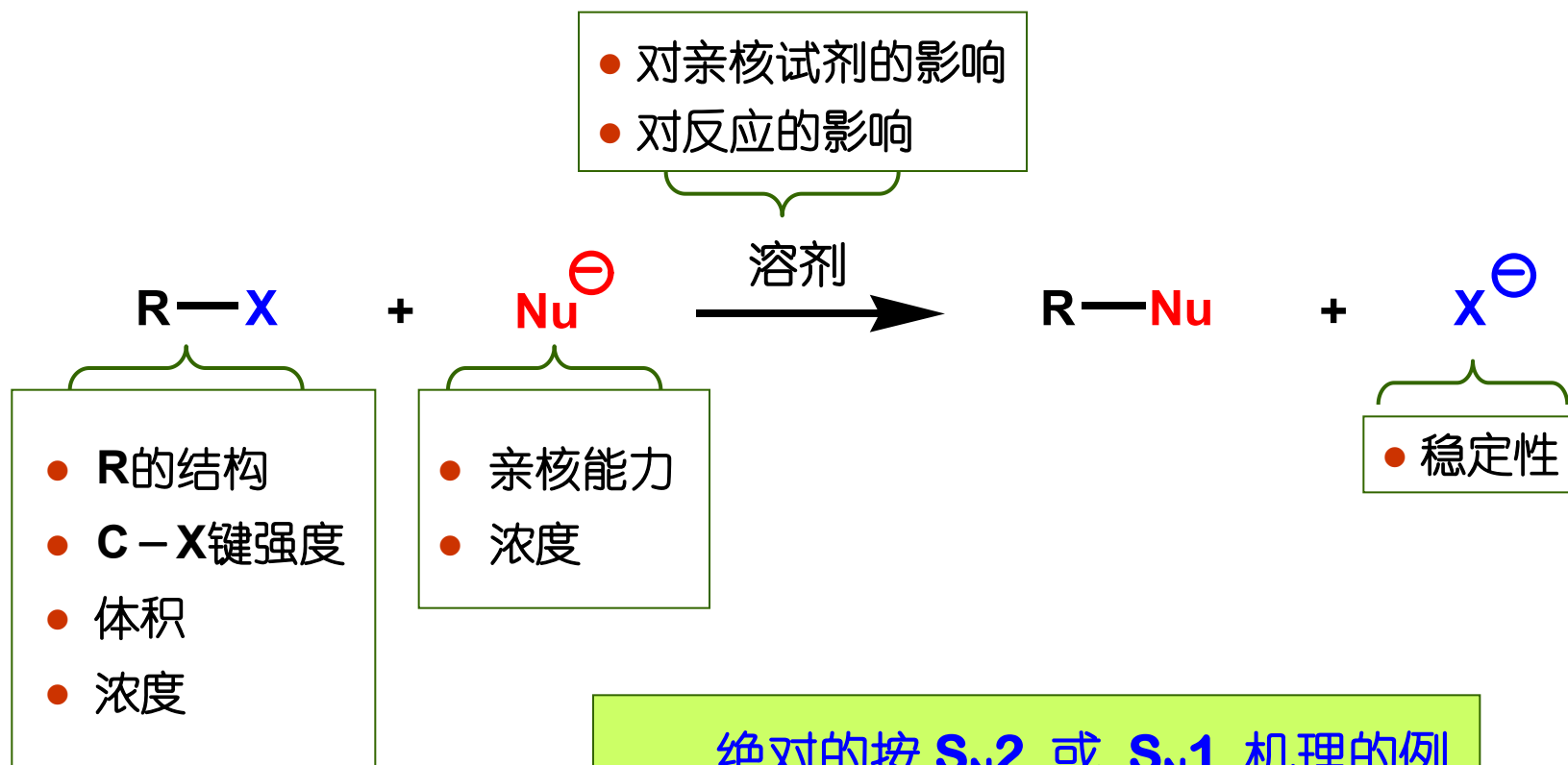
动力学特点：反应速率 = $k[\text{RX}]$
(单分子反应)

➤ 碳正离子

稳定性： $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$



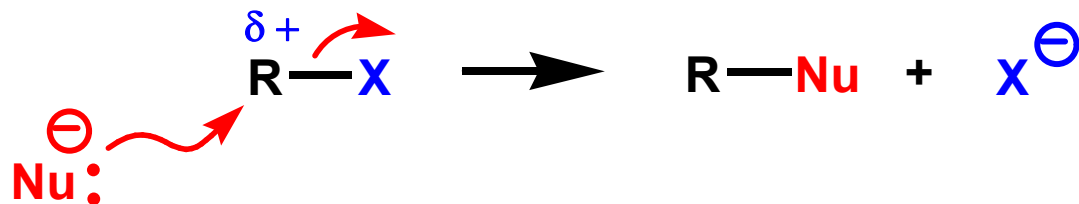
影响亲核取代反应机理和反应速率的因素



绝对的按 **S_N2** 或 **S_N1** 机理的例子不多，一般情况下两种机理并存，并依反应条件而改变。

一. 底物结构对机理的影响

• S_N2 机理

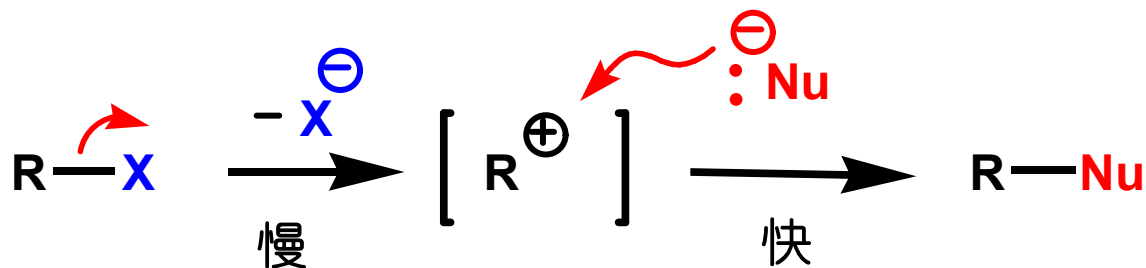


有利因素

- R 的空间位阻小
- α-碳正电性大
- C-X 键易解离

C-X 键强度：
F >> Cl > Br > I

• S_N1 机理

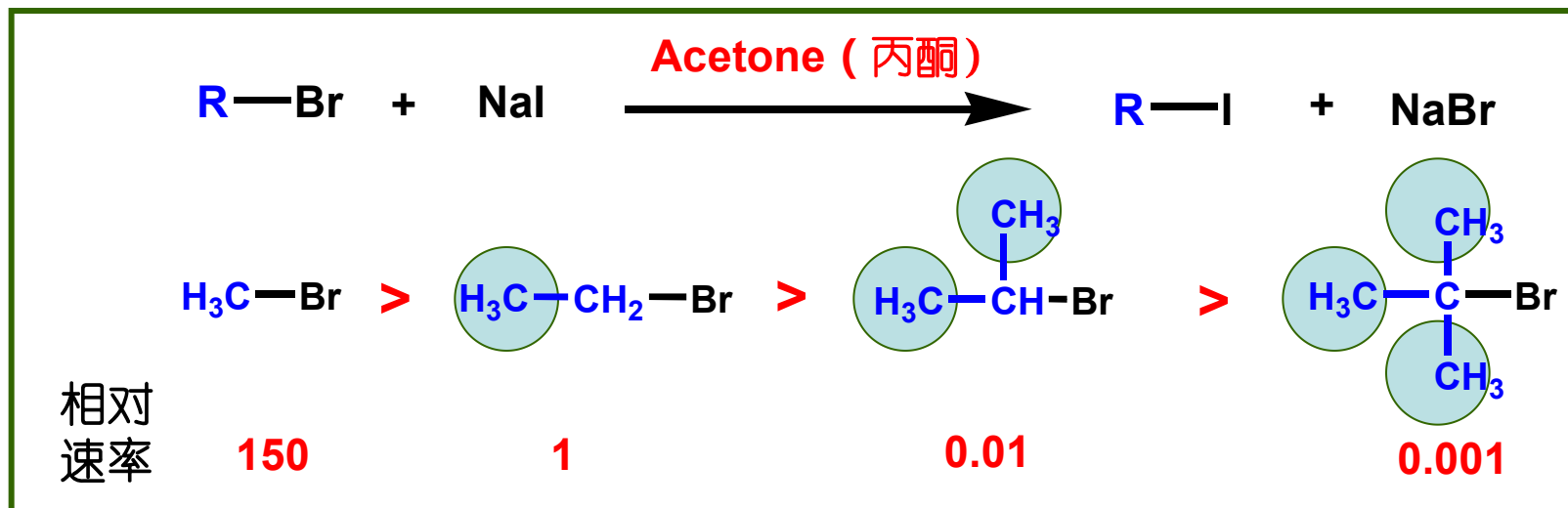
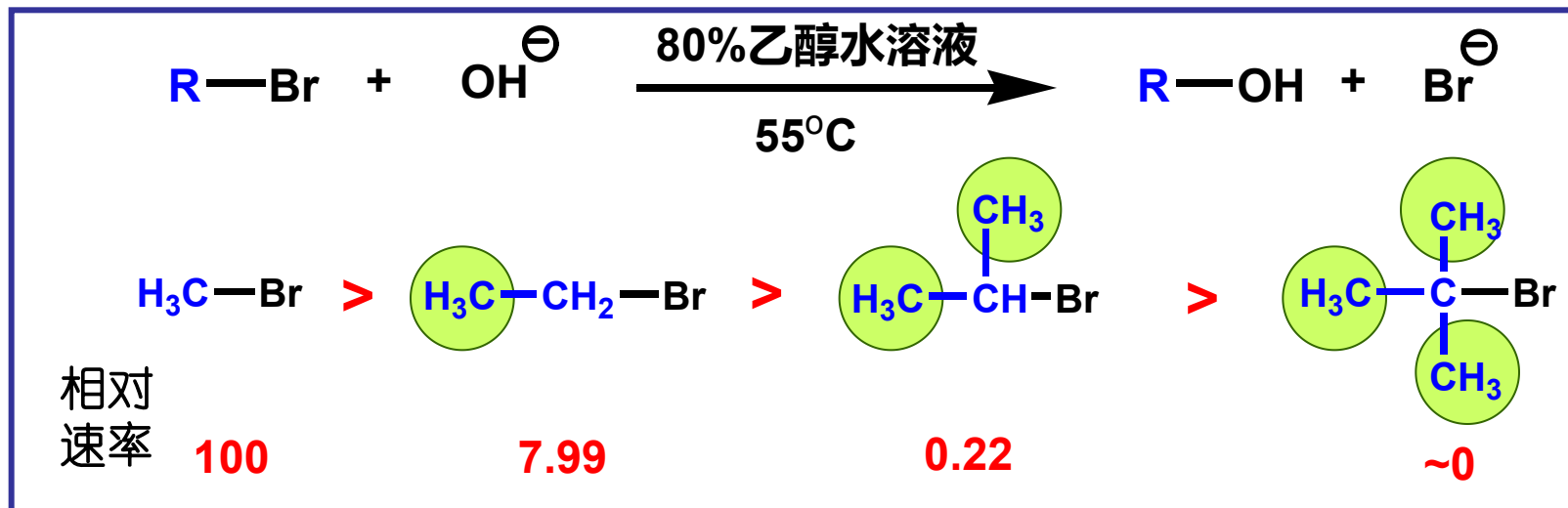


有利因素

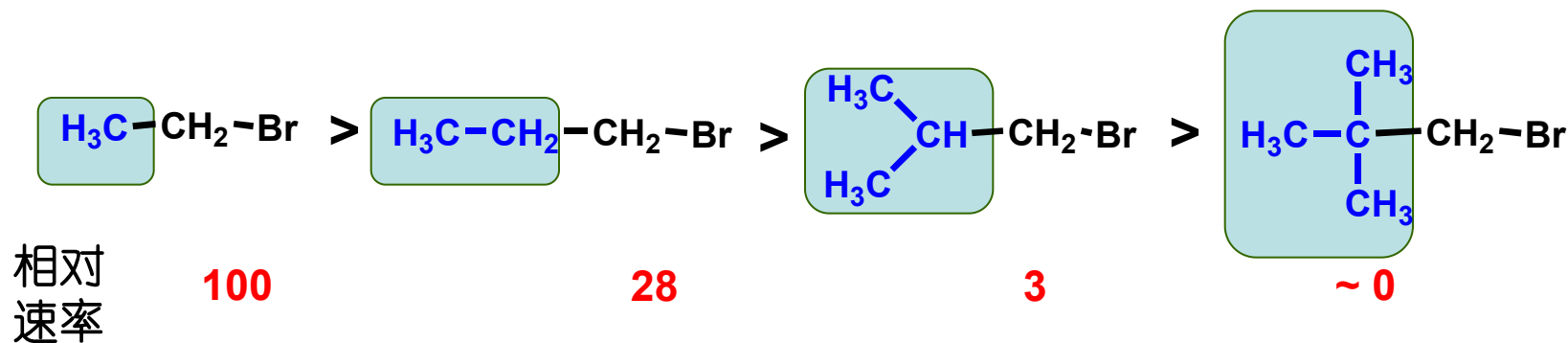
- 生成的正碳离子稳定
- C-X 键易解离

➤ 空间位阻效应

■ S_N2机理与烷基的结构



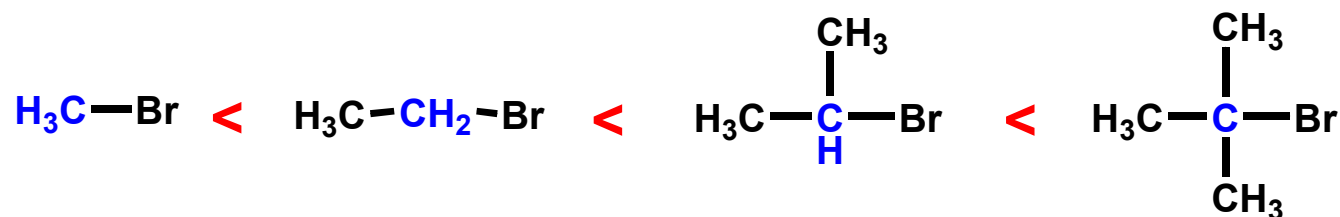
■ S_N2机理与取代基体积



主要原因：空间位阻效应

■ S_N1机理与烷基的结构

➤ 碳正离子稳定性



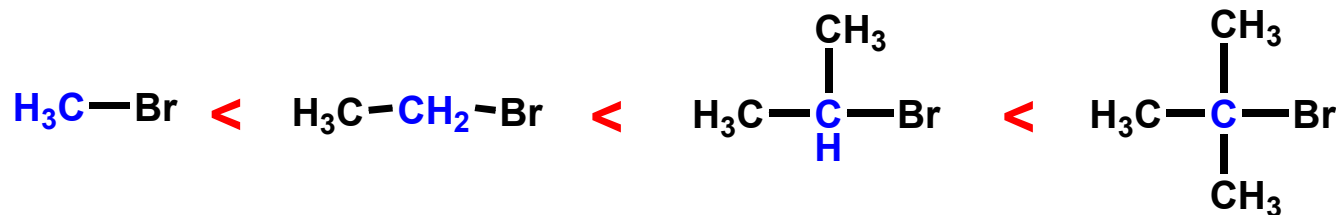
相对
速率

~0

0.014

0.023

100



相对
速率

1.0

1.7

45

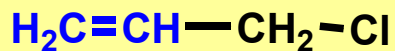
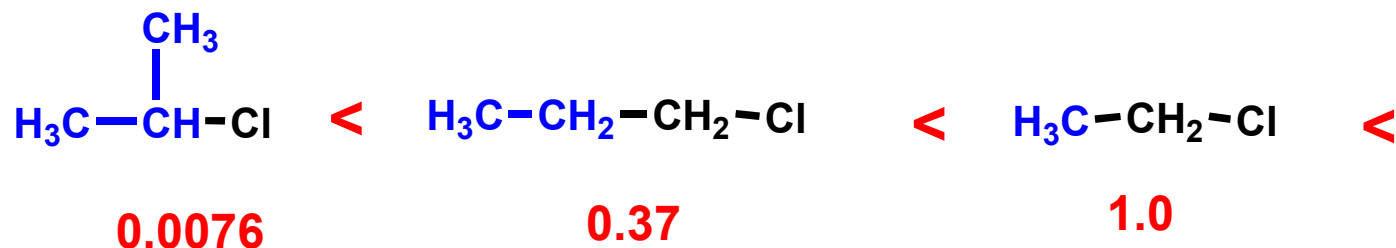
10⁸

■ 苄基 (benzyl) 与烯丙基 (allyl) 卤代烃的亲核取代

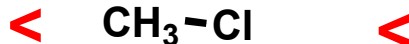
● S_N2



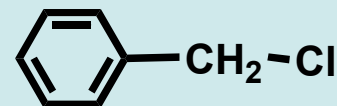
相对
速率



33

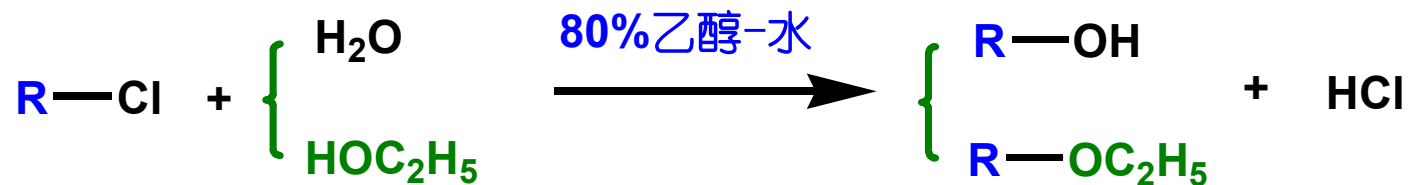


93



93

• S_N1

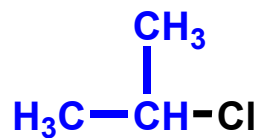


相对
速率



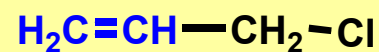
very small

<



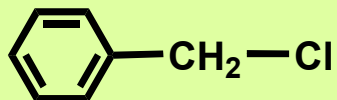
1.0

<



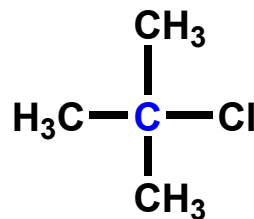
74

<



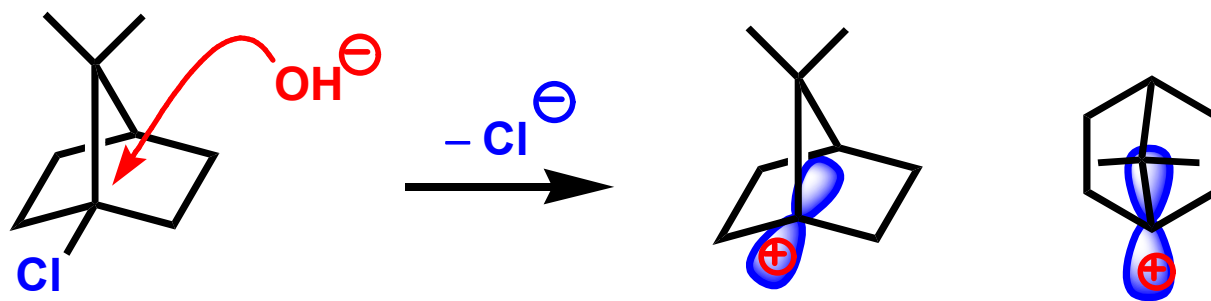
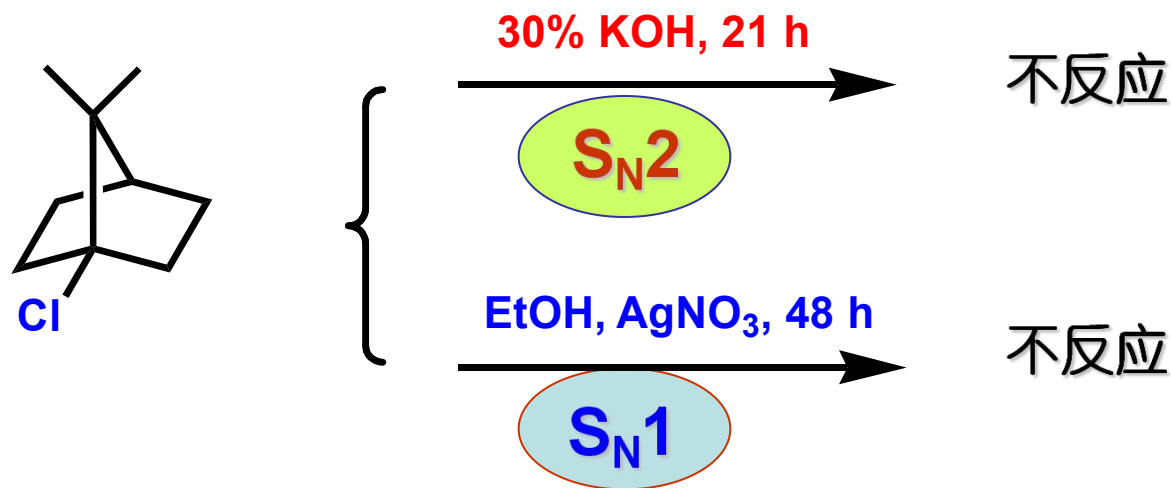
140

<



12000

■ 桥头卤素难被取代



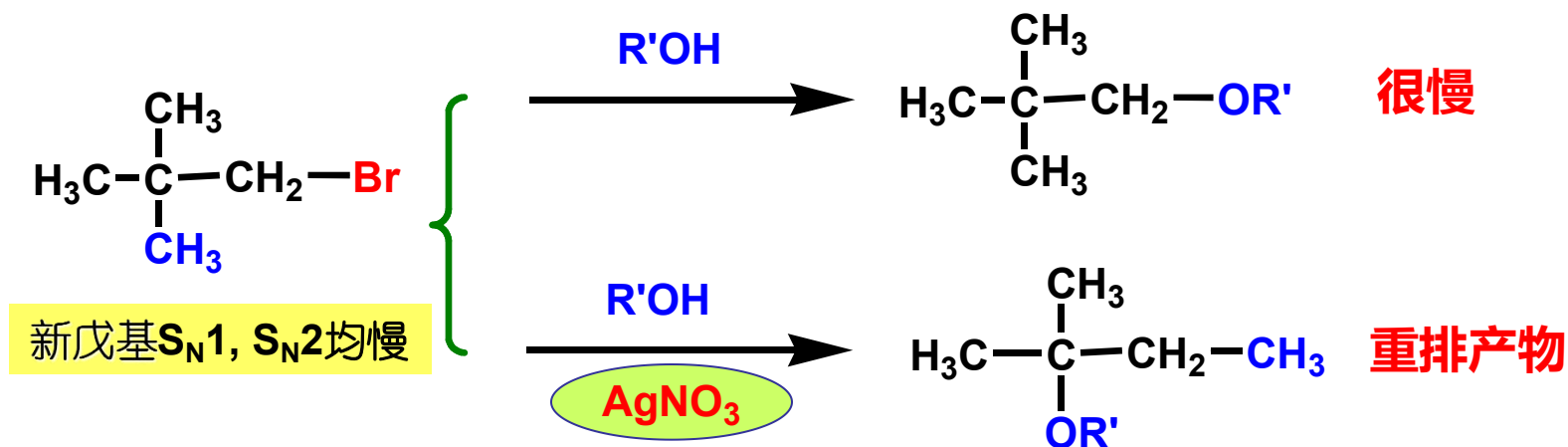
$\text{S}_{\text{N}}2$ 难: 无法翻转 (刚性结构)
位阻 (叔碳)

$\text{S}_{\text{N}}1$ 难: 碳正离子不是平面
($\text{C}-\text{X}$ 难解离)

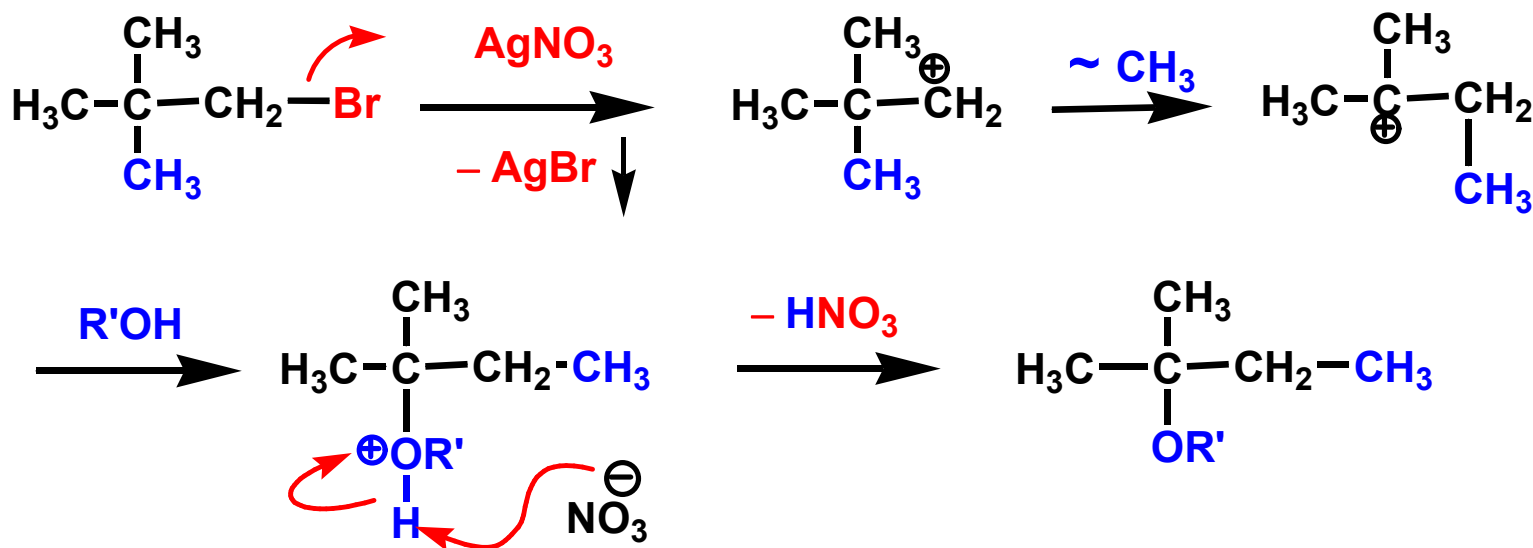
■ 总结：R结构对取代机理的影响



■ 注意反应条件改变对机理的影响



S_N1机理

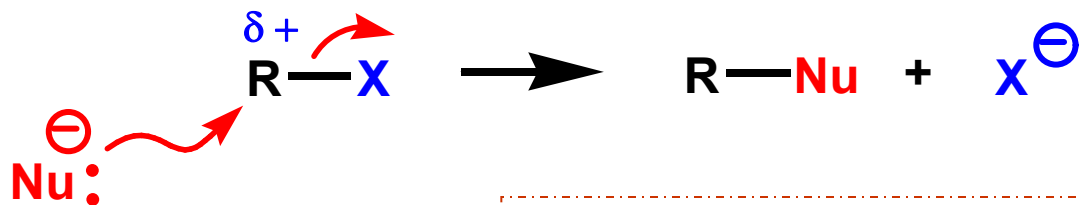


二. 亲核试剂对机理的影响

亲核试剂

- 亲核能力
- 浓度

● S_N2 机理

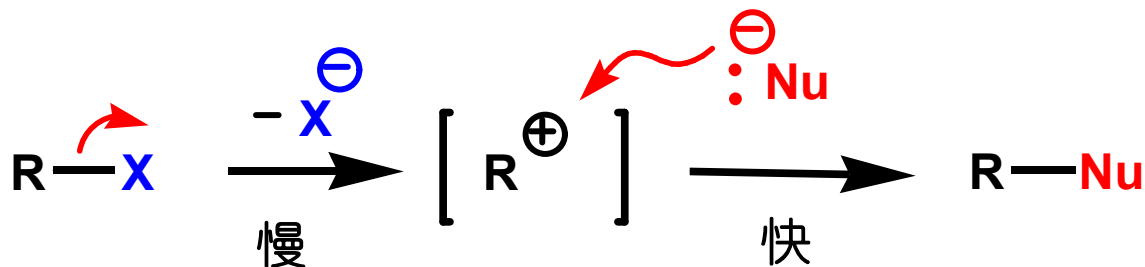


$$S_N2 \text{ 速率} = k[RX][Nu]$$

有利因素

- 亲核能力强
- 浓度大

● S_N1 机理

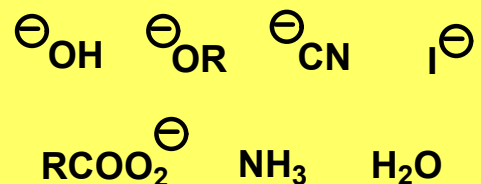


$$S_N1 \text{ 速率} = k[RX]$$

亲核能力、浓度与决速步骤无关

所有的亲核试剂都是碱，
所有的碱也都是亲核试剂

如



- 问题1：如何衡量亲核试剂的亲核性？
- 问题2：亲核性与碱性的关系如何？

定义

亲核性：有未共用电子对的负离子和分子与**正电性碳**原子的反应能力

碱性：有未共用电子对的负离子和分子与**质子**的反应能力

测量方法

亲核性：测定亲核试剂与某一底物进行 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的相对速率，速率快者亲核性强。（**动力学参数**）

碱性：测定碱与 H_2O 的反应，平衡常数 K_{b} 大者碱性强。（**热力学参数**）

共轭酸碱理论：酸是质子的给予体，碱是质子的接受体。

一个酸释放质子后产生的酸根，即为该酸的共轭碱；

一个碱与质子结合后形成的质子化合物，即为该碱的共轭酸。



酸

共轭碱



碱

共轭酸

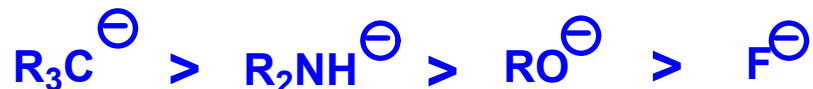
化合物	<i>pK_a</i>	共轭碱	化合物	<i>pK_a</i>	共轭碱
(CH ₃) ₃ C-H	71	(CH ₃) ₃ C [⊖]	H ₂ N-H	36	H ₂ N [⊖]
CH ₃ CH ₂ -H	62	CH ₃ CH ₂ [⊖]	HC≡C-H	26	HC≡C [⊖]
CH ₃ -H	60	CH ₃ [⊖]	CH ₃ CH ₂ O-H	16	CH ₃ CH ₂ O [⊖]
			HO-H	15.7	HO [⊖]

■ 同种或同周期中心原子的亲核性与碱性顺序大致相同

➤ 未共用电子对在氧原子上



➤ 同一周期原子



■ 同族中心原子亲核性与碱性顺序不相一致 (受溶剂影响)



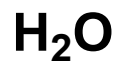
质子性溶剂中

■ 溶剂分类

极性溶剂	质子性溶剂	ROH	H ₂ O	RCOOH	具有可解 离活泼氢
	非质子 性溶剂 (偶极 溶剂)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{CH}_3$ 二甲亚砜 DMSO (Dimethyl Sulfoxide)	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ N, N-二甲基甲酰胺 DMF (N, N-Dimethylformamide)		
		CH ₃ CN		$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	
非极性和 低极性溶剂	(非质子性溶剂) 烷烃, 苯, 醚类, 酯类 (亲核试剂较难溶解, 较少使用)				

■一些溶剂的极性（介电常数）

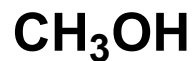
➤ 质子性溶剂



80



59



33



24



6

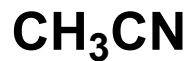
➤ 非质子性溶剂



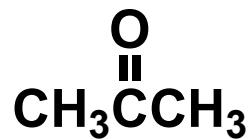
49



37



36



21

● 质子性极性溶剂中同族元素的亲核性与碱性



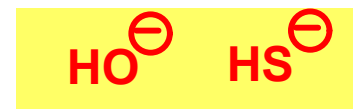
亲核性 弱 \longrightarrow 强

碱性 强 \longleftarrow 弱



弱 \longrightarrow 强

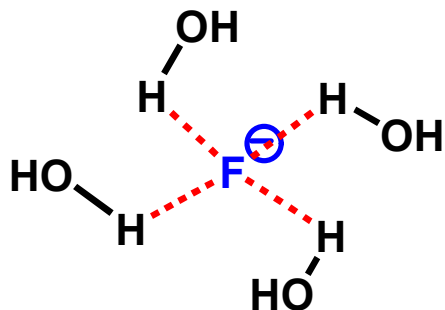
强 \longleftarrow 弱



弱 \longrightarrow 强

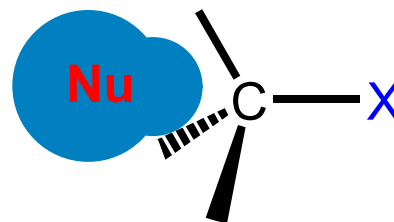
强 \longleftarrow 弱

溶剂化作用(课本P30页)



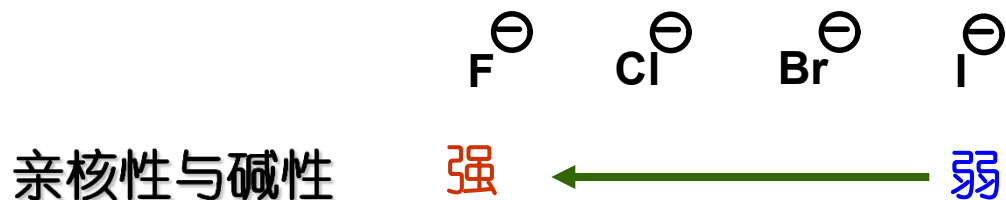
体积小，负电荷集中，溶剂化作用大，亲核性减弱。

极化作用(课本P13页)



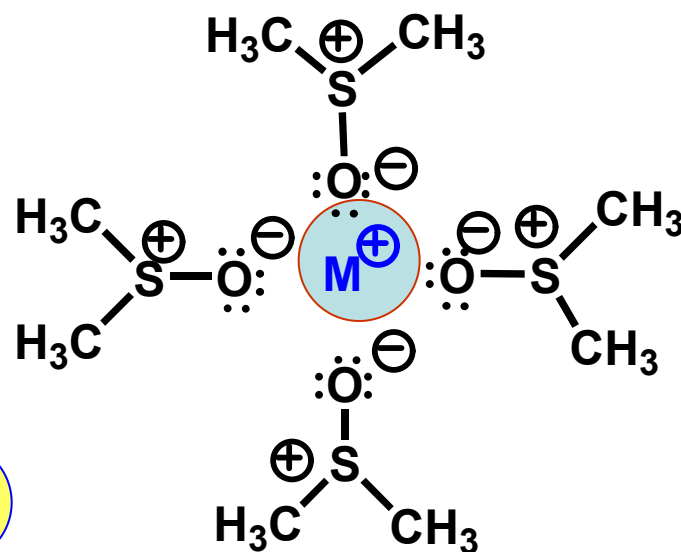
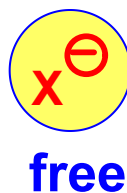
大体积原子对外层电子束缚能力弱，可极化性强（易变形）

- 非质子性极性溶剂中同族元素的亲核性与碱性



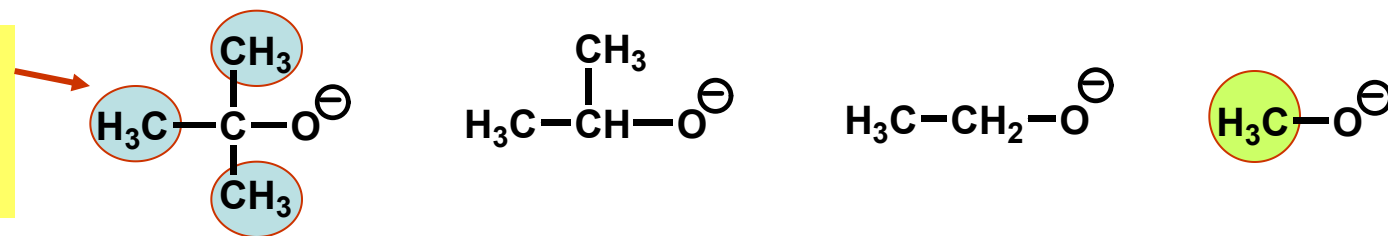
如: **MX** 在 **DMSO** 中

正离子被溶剂化了，
负离子完全释放出来。负
电荷密度大者亲核性较强
(与碱性顺序一致)。



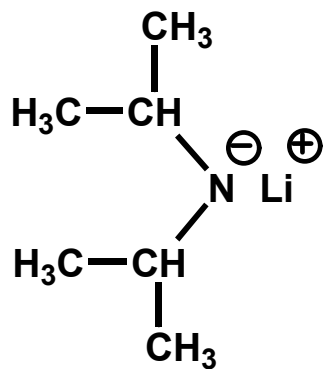
■ 试剂的体积对亲核性的影响

大体积
弱亲核性
性强碱



亲核性 弱 $\xrightarrow{\text{试剂的体积作用}}$ 强

碱性 强 $\xleftarrow{\text{烷基给电子作用}}$ 弱

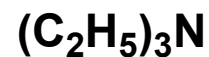


大体积
碱强碱

LDA
(Lithium Diisopropyl Amide)



DIEA



碱性 强 $\xleftarrow{\hspace{10em}}$ 弱

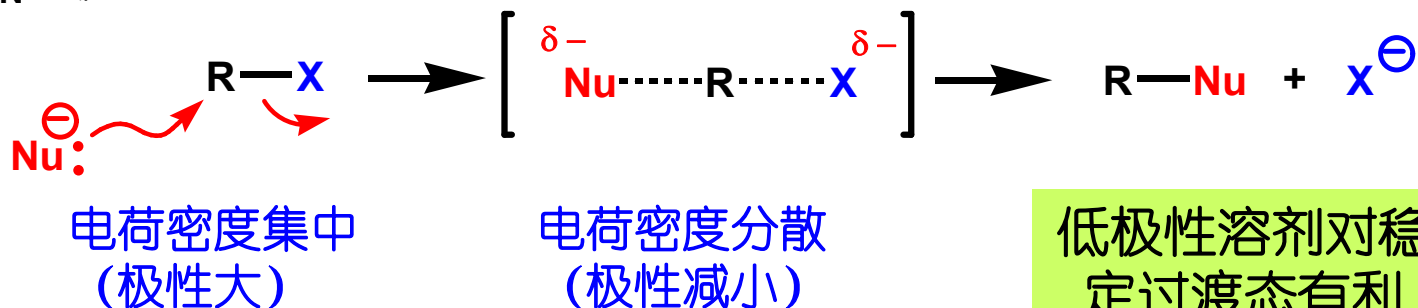
亲核性 $\xrightarrow{\hspace{10em}}$ 弱 强

三. 溶剂极性对反应机理的影响

极性大：对极性大（电荷密度集中）体系有利。

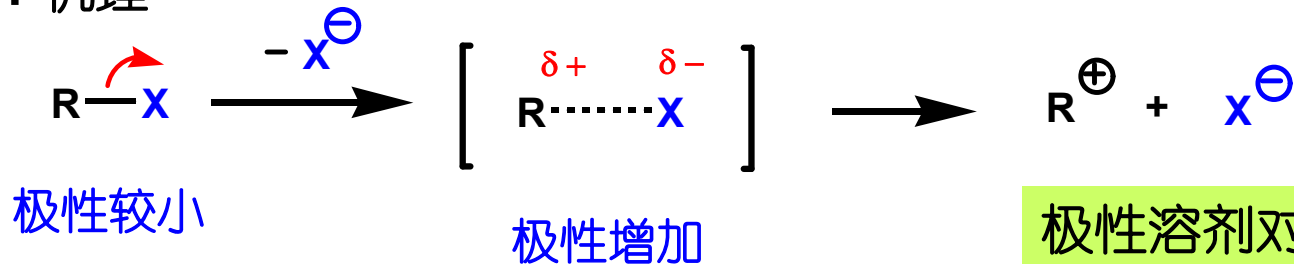
极性小：对极性小（电荷密度分散）体系有利。

S_N2 机理



低极性溶剂对稳定过渡态有利

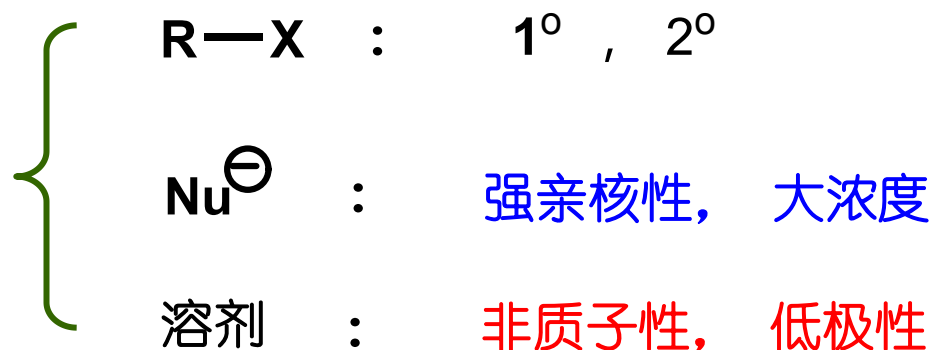
S_N1 机理



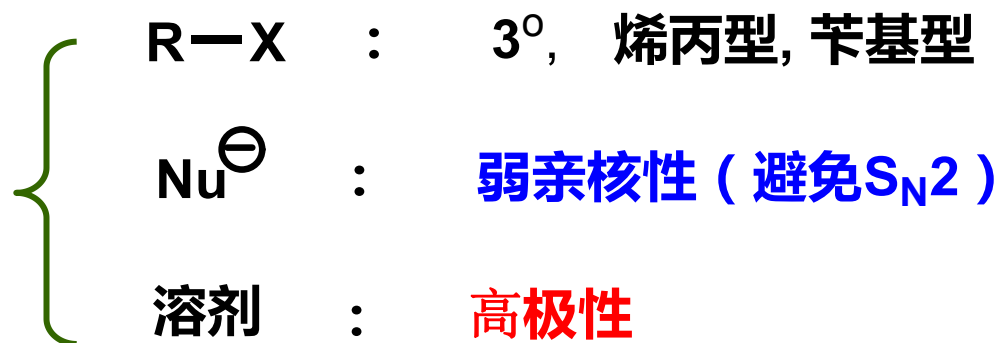
极性溶剂对稳定过渡态有利

■各种影响亲核取代机理的因素总结

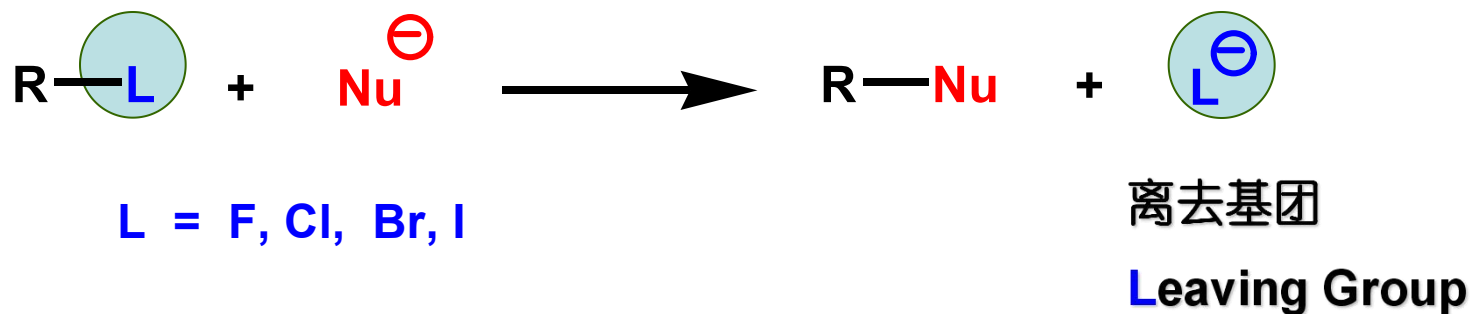
对 S_N2 有
利的因素



对 S_N1 有
利的因素



四. 离去基团对取代反应的影响

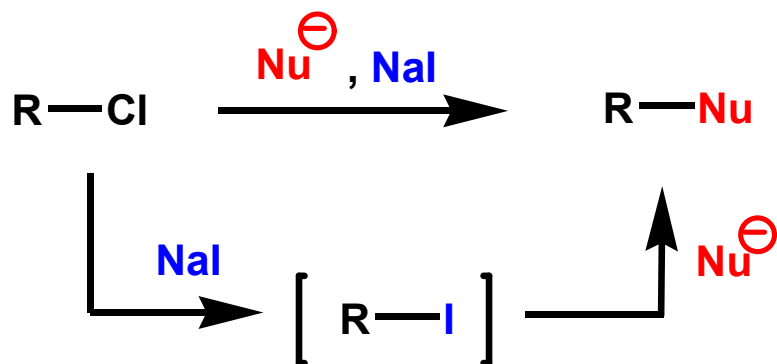


➤ 好离去基团的条件：是稳定的弱碱

	F^{\ominus}	Cl^{\ominus}	Br^{\ominus}	I^{\ominus}	好离去基团
碱性顺序	强			弱	
离去相对速率	10^{-2}	1	50	150	

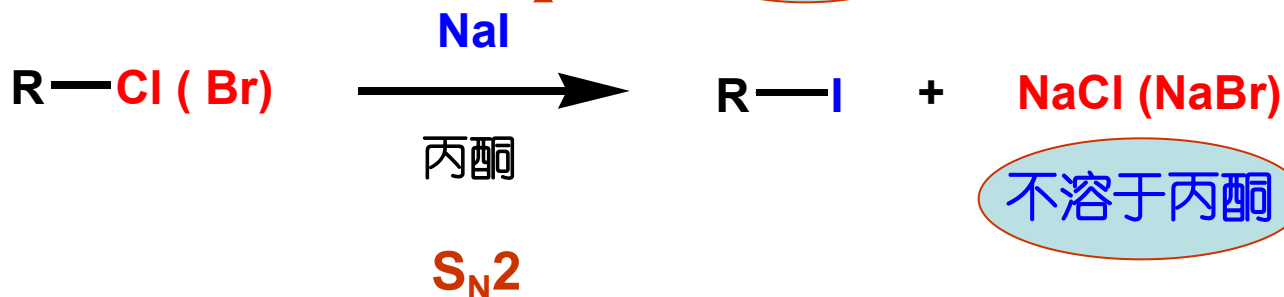
- 碘离子的亲核取代问题

- 利用碘离子促进（催化）反应行



碘离子的高亲核性和好离去性

- 通过卤素交换制备碘代物



溶于丙酮

溶解性能的差别

不溶于丙酮

本次课小结：

几种影响亲核取代机理的因素

1. 烷基结构的影响
2. 亲核试剂的影响
3. 溶剂极性的影响
4. 离去基团对反应的影响